

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Томский государственный архитектурно-строительный университет»
(ФГБОУ ВО ТГАСУ)**

На правах рукописи

ДЕМЬЯНЕНКО ОЛЬГА ВИКТОРОВНА

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

Специальность: 2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Томск 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. Анализ литературных источников по проблемам получения мелкозернистых бетонов	17
1.1. Особенности получения мелкозернистых бетонов с улучшенными эксплуатационными свойствами	17
1.2. Современные подходы к процессам гидратации и структурообразования модифицированного цементного камня и бетона	24
1.2.1. Модифицирующие добавки в бетонных смесях	31
1.3. Особенности проектирования состава мелкозернистого бетона	41
Выводы по главе 1. Цель и задачи работы	47
Глава 2. Материалы и методы исследования	50
2.1. Характеристика применяемых материалов	50
2.1.1. Портландцемент	50
2.1.2. Заполнители	51
2.1.3. Модифицирующие добавки для цементных систем	52
2.2. Методы исследования цементного камня и бетона	62
2.2.1. Физико-механические методы испытаний образцов цементного камня и бетона	62
2.2.2. Физико-химические методы исследований состава и структуры цементного камня и бетона	63
2.3. Подготовка образцов	64
2.4. Методика «ЦЕМЕНТ-ПРОГНОЗ» для оценки предполагаемой прочности цементного камня	65
2.5. Статистическая обработка результатов	66

2.6	Методология проведения исследований	67
	Выводы по главе 2	70
Глава 3.	Особенности влияния модифицирующих добавок на свойства цементного камня	71
3.1	Влияние наномодифицирующих добавок на свойства цементного камня	75
3.2	Влияние комплексных добавок на свойства цементного камня	82
3.3	Полифункциональная добавка для цементных систем и оценка ее влияния на свойства цементного камня	112
	Выводы по главе 3	129
Глава 4.	Состав и свойства мелкозернистого бетона с полифункциональной добавкой	131
4.1	Разработка алгоритма проектирования состава бетонной смеси с максимально плотной упаковкой	133
4.2	Исследование эксплуатационных характеристик мелкозернистого бетона, модифицированного полифункциональной добавкой	149
4.3	Деформативные характеристики бетона	153
	Выводы по главе 4	159
Глава 5.	Технология и технико-экономическое обоснование производства полифункциональной добавки и мелкозернистых бетонов	160
5.1	Технология производства полифункциональной добавки	160
5.2	Технология производства модифицированного мелкозернистого бетона и опытно-промышленные испытания рекомендуемых составов	163
5.3	Опытно-промышленные испытания	166
5.3.1	Внедрение результатов исследований по оптимизации	166

	плотности упаковки мелкозернистого бетона	
5.3.2	Промышленные испытания мелкозернистого бетона	167
5.4	Экономическая эффективность внедрения разработанных комплексных добавок в производство бетонов	171
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	173
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	178
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Акты внедрения	201
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Акты опытно-промышленных испытаний	203
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3 Технические условия	208

Сокращения

МЗБ – мелкозернистый бетон

ПД – полифункциональная добавка

Нано-SiO₂ – наноразмерный диоксид кремния

МК – микрокремнезем

МСа – микрокальцит

МТ-600 – добавка термомодифицированного торфа

МД – модифицирующая добавка

ЦК – цементный камень

УЗВ – ультразвуковое воздействие

ГГС – гидрофильно-гидрофобные свойства

ВВЕДЕНИЕ

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

Для повышения качества и востребованности бетона необходимы новые знания о процессах структурообразования в цементном камне с функциональными добавками на макро- и микроуровне, а также об упаковке зерен мелкого заполнителя в цементной матрице, влияющих на основные характеристики – прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, деформативность. Для решения этих задач следует научно обосновать выбор добавок, разработать многоуровневые полифункциональные добавки, включающие нанообъекты и техногенные продукты, а также усовершенствовать методики проектирования составов мелкозернистого бетона с использованием цифровых технологий, максимально учитывающих характеристики исходных, в

том числе и высокодисперсных компонентов, особенности их взаимодействия на разных уровнях формирования структуры бетона. Исследования по научному обоснованию выбора компонентов добавок, разработке полифункциональной добавки, оптимальной упаковке зерен заполнителя в модифицированном цементном тесте, структурообразованию мелкозернистых бетонов с комплексом добавок, эффективно влияющих на разные уровни структуры, а также по проектированию составов мелкозернистых бетонов с требуемыми свойствами с использованием цифровых технологий являются актуальными.

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

Степень разработанности темы диссертационного исследования

На сегодняшний день проблеме повышения эксплуатационных характеристик бетонов посвящены труды А. М. Айзенштадта, Т.К. Акчурина, М.В. Акуловой, Ю.М. Баженова, В.В. Белова, В.А. Войтовича, М.С. Гаркави, В.С. Грызлова, В.Т. Ерофеева, Ю.Г. Иващенко, В.И. Калашникова, С.С. Каприелова, Е.В. Королева, А.Д. Корнеева, А.И. Кудякова, Л.Я. Крамер, В.М. Латыпова, Т.А. Низиной, Ю.В. Пухаренко, Р.З. Рахимова, Ш.М. Рахимбаева, Ю.С. Саркисова, В.П. Селяева, В.И. Соломатова, В.В. Строковой, Л.А. Сулеймановой, Л.А. Урхановой, С.В. Федосова, В.Г. Хозина, Е.М. Чернышова, Г.И. Яковлева, В.П. Ярцева и др. В работах ученых отмечаются преимущества мелкозернистой структуры затвердевшего бетона и возможность регулирования в широком интервале его свойств при использовании различных технологических приемов, в том числе и различных по составу и свойствам

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

Объект исследования: мелкозернистый бетон с многоуровневой полифункциональной добавкой.

Предмет исследования: процессы формирования структуры и свойств цементного камня и мелкозернистого бетона с комплексными добавками и многоуровневой полифункциональной добавкой.

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

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

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

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

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

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

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

Научная новизна работы

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

первичной стадии гидратации цемента. Доказано, что нано-SiO₂, с учетом структурных характеристик добавки, ее содержания, способов получения наноразмерных частиц и условий их введения в цементную матрицу, является инициатором формирования структуры и прочностных свойств в системе «нано-SiO₂ – микродисперсный компонент – цемент».

2. Установлено, что комплексные (двухкомпонентные) добавки на основе нано-SiO₂ (Ts38) и микродисперсных компонентов (микрокремнезем, микрокальцит, термомодифицированный торф), близких по вещественному составу к цементу, но имеющих разную структуру и свойства, обеспечивают повышение прочности на сжатие цементного камня от 94 до 106 МПа по сравнению с контрольными значениями. Совместное введение нано-SiO₂ (Ts38) и микрокальцита обеспечивает дополнительные центры кристаллизации и равномерное распределение продуктов гидратации по объему цементного теста; с микрокремнеземом активизируется образование дополнительного количества высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция и связывание гидроксида кальция в нерастворимые соединения; с микродисперсным термомодифицированным торфом повышается прочность цементного камня на изгиб до 29 % (5,9 МПа), а за счет его гидрофобно-гидрофильных свойств (содержание органических веществ до 8 %) снижается водопотребность.

3. Установлено, что полифункциональная добавка для мелкозернистых бетонов, включающая в установленном количестве нано-SiO₂, микрокремнезем, МТ-600 и микрокальцит, создает условия для многоуровневого формирования структуры композиционного материала, обеспечивает повышение прочности при сжатии цементного камня на 72,2 % (117,3 МПа), на изгиб – на 53,7 % (12,5 МПа) по сравнению с контрольным, водопотребность снижается на 5 %, что связано с ускорением процессов первичной самоорганизации формирования структуры цементного камня, где инициатором физико-химического взаимодействия компонентов добавки с продуктами гидратации

цемента является нано-SiO₂, что подтверждает синергетический эффект действия выбранных микродисперсных компонентов.

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

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

Практическая значимость работы:

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

2. Модернизирована математическая модель плотной упаковки бетона, позволяющая учитывать при проектировании состава бетонной смеси дисперсность используемых компонентов. Разработан алгоритм проектирования состава мелкозернистого бетона с учетом структурно-технологических характеристик микродисперсных компонентов и толщины обмазки зерен заполнителя цементным тестом, обеспечивающий получение однородной,

плотной структуры мелкозернистого бетона с высокими эксплуатационными свойствами.

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

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

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

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

Основой методологии диссертационного исследования является зависимость «Состав – структура – свойства» цементных композиционных материалов, а также системный подход к изучению процессов структурообразования цементного камня в мелкозернистом бетоне, заключающийся в форму-

лировании рабочей гипотезы, планировании эксперимента, постановке цели и задач исследований; анализе и обосновании выбора компонентов добавок; разработке модифицирующих добавок полифункционального действия; исследовании их влияния на структуру и свойства цементного камня и бетона; разработке составов и технологической схемы производства мелкозернистого бетона, проведении и анализе результатов опытно-промышленных испытаний мелкозернистых бетонных смесей и бетонов.

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Принципы формирования составов модифицирующих добавок для цементных композиций синергетического действия, обладающих различным составом, дисперсностью и соотношением гидрофильно-гидрофобных свойств, взаимодействующих с продуктами гидратации цемента, и механизм их влияния на структуру и свойства цементного камня.

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

3. Методика проектирования состава мелкозернистого бетона, заключающиеся в разработке алгоритма и модернизации математической модели формирования плотной упаковки бетона, позволяющей учитывать при расчете состава бетонной смеси совокупность дисперсных материалов с раз-

мерами частиц до 5 мм, а также толщину пленки обмазки зерен дисперсных материалов цементным тестом.

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

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

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

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

Апробация. Основные положения диссертационной работы и результаты исследований представлены на Первой всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материа-

лы в технике и строительстве», г. Томск, 21–25 октября 2013 г., XI–XV Международных конференциях студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2014–2018 гг., Международной конференции «Инновационные разработки и новые технологии в строительном материаловедении», г. Новосибирск, 2014 г., Международной конференции «Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении», г. Новосибирск, 2016 г., «Строительные материалы-4С: состав, структура, состояние, свойства», г. Новосибирск, 2015 г., II Международной научной конференции «Молодежь, наука, технологии: новые технологии и перспективы», г. Томск, 2015 г., IV Международной научно-практической конференции «Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики», г. Томск, 2016 г., Международной научно-технической конференции «Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении», г. Новосибирск, 2017 г., Международной научно-практической конференции «Экология. Производство. Общество. Человек», г. Пенза, 2017 г., Международный конкурс исследовательских работ, г. Тамбов, 2016 г., Международный конкурс студентов, магистрантов и аспирантов, г. Москва, 2017 г. Проект, разработанный в рамках диссертационного исследования, «Модифицирующие добавки на основе торфа для регулирования свойств цементных композиций», успешно завершен по программе «УМНИК» (2016–2018 гг.) Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Программа научных исследований ТГАСУ реализована в проекте № FEMN-2020-0004 «Развитие физических представлений и технологий получения металлических и неметаллических наноструктурированных материалов».

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

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

Глава 1. Анализ литературных источников по проблемам получения мелкозернистых бетонов

1.1 Особенности получения мелкозернистых бетонов с улучшенными эксплуатационными свойствами

В связи с необходимостью повышения темпов строительства в Российской Федерации к вопросам модернизации и внедрения новых технологий в строительной отрасли, к качеству современных строительных материалов предъявляются жесткие требования при одновременном снижении материальных и энергетических затрат на их производство. Анализ данных специальной литературы и результатов практической деятельности строительных предприятий показывает, что по-прежнему одним из наиболее широко применяемых конструкционных материалов является цементобетон [1-3]. Его значимость и популярность и у производителя, и у потребителя объясняется возможностью регулирования эксплуатационных характеристик бетонной смеси и затвердевшего бетона [4-10].

В настоящее время учеными предложены многочисленные составы, способы и технологии приготовления бетонов различного назначения [9-27]. Известны работы В.И. Калашникова, Ю.М. Баженова, С.С. Каприелова, А.Д. Толстого, С.В. Самченко, Ю.Р. Кривобородова, В.С. Лесовика, В.В. Белова, Е.В. Королева, Ю.В. Пухаренко, Е.М. Чернышова, В.В. Строковой, Л.А. Урхановой и других ученых, которые внесли наибольший вклад в разработку высокофункциональных бетонов, многокомпонентных композиционных материалов с применением различных модифицирующих и наномодифицирующих добавок [9, 12-14, 18-23, 25-29, 65, 69, 74, 209]. В 1986 году впервые был применен термин «Высокофункциональный бетон (НРС – high performance concrete)», под которым подразумевается бетон с высокой (55-80 МПа) и сверхвысокой (выше 80 МПа) прочностью, повышенной коррозион-

ной стойкостью и долговечностью, высокой морозостойкостью (F400 и выше), водопроницаемостью (W12 и выше) и низким водопоглощением, адсорбционной способностью, высокой химической стойкостью [9]. В реальных условиях эксплуатации прогнозируемый срок службы такого бетона превышает 200 лет [12]. Возможно получение и супердолговечных бетонов со сроками службы до 500 лет, что подтверждается исследованиями японских ученых [30]. Современные бетоны по своему составу существенно отличаются от прежних аналогов. Для их приготовления все чаще используются композиционные смеси, составы которых представлены большим количеством компонентов [9]. Составы бетонных смесей формируют, основываясь на том, воздействию каких климатических и эксплуатационных факторов затвердевший бетон будет подвергаться, на максимальной нагрузке, которую будет испытывать конструкция, а также на стоимости различных компонентов. Анализ представленной в специальной литературе информации позволяет обосновать и разработать составы многокомпонентных бетонных смесей, предложить эффективную технологию их приготовления. Получение высококачественного бетона основывается на закономерностях управления процессами гидратации и структурообразования цемента.

Технология производства высокофункциональных тяжелых бетонов ориентирована на использование высококачественного крупного заполнителя, рынок которого в разных регионах ограничен. Поэтому в последние десятилетия все большее внимание уделяется технологии производства мелкозернистых высокопрочных бетонов, в которых отсутствие качественного крупного заполнителя компенсируется комплексом добавок различного назначения.

В работах А.А. Карпачевой, А.А. Гувалова, В.С. Лесовика, А.Д. Толстого, Ю.С. Саркисова, А.И. Кудякова, Н.О. Копаницы и др. отмечается, что основным достоинством мелкозернистых бетонов является его однородность,

широкое использование местных материалов и техногенных отходов, полифункциональность [2, 6, 14, 16, 17].

Нерешенными задачами при производстве мелкозернистого бетона являются: недостаточно высокая прочность при изгибе, повышенные расход цемента и водопотребность, что приводит к росту усадочных деформаций и внутренних напряжений в бетоне, к накоплению микродефектов, а это, в свою очередь, может негативно сказаться на качестве строительных изделий и конструкций. Многие исследователи предлагают решать данные проблемы использованием фибры различного состава и структуры [10, 35, 36 69]. Опыт применения фибробетонов в зарубежной и отечественной практике показывает, что рациональными областями использования таких бетонов являются широкая номенклатура монолитных и сборных бетонных конструкций в тонкостенных плоских и криволинейных конструкциях, безнапорных и низконапорных трубах, а также изготовление ударостойких и изгибаемых конструкций с целью исключения применения дополнительной арматуры [1, 4, 18, 37-40].

Выполнение требований по формированию высоких эксплуатационных показателей качества бетона и снижение материальных и энергетических затрат при производстве бетонных смесей и изделий на их основе делают актуальными исследования в области получения современных видов бетонов, например, высокофункционального бетона по ГОСТ 25192-2012 [41]. Применение таких бетонов позволяет одновременно снизить затраты на производство и эксплуатацию несущих конструкций и обеспечить высокие показатели надежности зданий или сооружений независимо от внешних условий среды. Основными показателями качества такого бетона должны быть повышенные значения прочности (свыше 55 МПа), долговечности, подвижности (ПЗ-П4) при В/Ц не выше 0,4 [4, 9, 10-13, 20-22, 26, 37, 42-45].

Разработка технологии получения бетонов нового поколения заключается в тщательном подборе составов и применении комплексных полифункци-

ональных модифицирующих добавок. В своих работах авторы J.C. Artigues, П.Г. Комохов, Г.П. Баранова, Т.А. Низина, М.М. Сычев, В.П. Селяев, Л.Я. Крамар, В.М. Султанова, А.С. Брыков в качестве добавок применяют тонкодисперсные минеральные компоненты, включающие кремнеземистые и глиноземистые вещества, не обладающие вяжущими свойствами [7, 8, 36, 45-51, 54, 57, 59, 61, 100, 165, 210]. Наиболее экономичными и эффективными с точки зрения использования цемента и получения оптимальной структуры бетона являются составы 1:2 – 1:3 (оптимальное соотношение зависит от качества песка и применяемых добавок). Часто, особенно при использовании добавок суперпластификаторов при низком водоцементном отношении, для получения заданной прочности бетона достаточно соотношения 1:4 и выше. Однако эти бетоны содержат значительные объемы воздушных пор и не отличаются высокой долговечностью. Поэтому целесообразно вводить в мелкозернистый бетон, с целью улучшения его свойств, добавку микрокремнезема, в том числе и его нанодисперсные модификаторы [27, 47, 59, 74, 88]. Добавление в цемент 10 % микрокремнезема или кремнеземистой пыли приводит к снижению общей пористости, увеличению объема пор размером меньше 5 нм, изменению поровой структуры в области гелевых пор, снижению объема пор радиусом более 50 нм в затвердевших образцах. Наиболее целесообразно, по мнению ряда ученых, использование тройных систем «Суперпластификатор – микрокремнезем – минеральный наполнитель». Взаимодействие гидроксида кальция в цементе с активными минеральными добавками в присутствии воды и пластификатора при обычных температурах приводит к образованию соединений, обладающих вяжущими свойствами. Вид и количество добавок в смеси определяются требованием к бетону и бетонной смеси, этому посвящены работы ряда ученых: Ю.М. Баженова, В.И. Калашникова, Е.М. Чернышова, Ю.В. Пухаренко, С.С. Каприелова, П.Г. Комохова, Е.В. Королева, О.В. Артамоновой, С.Ф. Кореньковой, Л.Я. Крамар, Т.А. Низиной, Г.С. Славчевой [24, 25, 47, 60-74].

Важную роль в организации производства высокопрочных бетонов сыграло создание и появление на рынке специальных цементов, например, вяжущих низкой водопотребности (ВНВ) и других видов цементов, что инициировало возможность получения бетонов высокой прочности, а также обладающих другими новыми качественными эксплуатационными характеристиками. Известны работы Л.А. Урхановой, Л.Я. Крамар, К. В. Михайлова, В. Myhre, K.L. Scrivener и др. [27, 75-79].

В работе [13] был впервые применен термин «Reactive Powder Concrete» (RPC), основной принцип которого – обеспечение однородной структуры бетона путем замены в составе смесей крупного заполнителя на мелкозернистые, уплотнение смеси за счет оптимизации гранулометрического состава заполнителя, применения дисперсных наполнителей и комплексов модифицирующих добавок, а также использования интенсивных способов твердения бетонной смеси, что позволяет получить бетон с высокими эксплуатационными характеристиками (прочность 60-120 МПа, стабильность объема смеси, высокая долговечность затвердевшего бетона, морозостойкость не менее F 400 и выше, водонепроницаемость не ниже W12). Компонентный состав такого бетона: портландцемент, микрокремнезем (20-30 % от массы цемента), мелкозернистый песок фракции 0,3 мм (40-50 % от массы цемента) и СП (2-3 %) при В/(Ц+МК) 0,12-0,15. Недостатком такого бетона является то, что его прочность во многом зависит от условий твердения [13].

В настоящее время в развитии бетоноведения особое внимание уделяется получению высококачественных, конкурентоспособных бетонов. К ним относятся порошковые бетоны [14-17], высокофункциональные тяжелые бетоны, в том числе с применением техногенного сырья и отходов производства [18, 19, 39, 40, 81-82], многокомпонентные модифицированные и наномодифицированные бетоны. Известны работы ученых К. Хольшемахера, В.И. Калашникова, В.В. Белова, С.А. Лхасаранова, Л.А. Урхановой, В.Г. Батракова, П.Г. Комохова, Е.М. Чернышова, Ю.В. Пухаренко, Е.В. Королева, Г.И.

Яковлева, С.С. Каприелова, внесшие значительный вклад в понимание процессов, происходящих на наноуровне в бетонах [20-22, 27, 28, 35, 36, 47-51, 57, 68, 69, 70, 75, 77, 79, 83-119].

В публикации [23] автором для изготовления равноподвижной бетонной смеси однородной структуры предлагалось увеличить на 15–25 % расход воды и цемента по сравнению с бетоном на крупном заполнителе, что приводило, в свою очередь, к увеличению усадки бетона. Переход от обычных бетонов к бетонам с многокомпонентным составом позволил снизить до минимума расход воды и цемента в мелкозернистых смесях, что, в свою очередь, существенно уменьшило усадку материала; были получены безусадочные мелкозернистые бетоны [23]. Эту же проблему решали путем использования многокомпонентных вяжущих с добавлением химических модификаторов и минеральных добавок [2, 6, 7, 14, 16, 17, 24-26, 30, 32, 43-45]. Основными факторами, влияющими на эффективность производства мелкозернистого бетона, являются применение композиционных вяжущих, эффективных модификаторов структуры и свойств бетона, в том числе суперпластификаторов, тонкодисперсных минеральных наполнителей, а также современного технологического оборудования.

Научно-практический подход к формированию свойств мелкозернистого бетона позволяет использовать зависимость их от структуры, а также характеристик компонентов состава смеси. На прочность мелкозернистого бетона, как и обычного тяжелого бетона, оказывают большое влияние активность цемента и водоцементное отношение. Однако на прочностные характеристики мелкозернистого бетона существенно влияют состав и свойства песка, а также соотношение между цементом и песком, что отмечается в работах П.Н. Курочки, К. В. Михайлова, Н.М. Морозова, И.В. Боровских, А.Ф. Галеева и других [23, 60, 71, 76, 82, 120, 121, 123, 137].

Особую роль в формировании структуры мелкозернистого бетона играет пористость. Одним из дефектов структуры бетона являются поры седимента-

ции (диаметром 50–100 мкм), по которым происходит проникание воды в бетон, так как в порах с размерами, превышающими величину 50 мкм, вода находится в свободном состоянии и, следовательно, может перемещаться в результате действия силы тяжести или очень малого гидростатического давления. Бетоны со значительным количеством пор седиментации и капилляров не могут в достаточной степени самоуплотняться из-за процессов набухания и кальматации. Это явление можно объяснить тем, что процессы закупоривания пор в бетоне протекают значительно труднее, чем в цементном камне [122, 23]. Большая контактная поверхность между зернами заполнителей и частицами цемента обуславливает образование в зоне контакта значительного объема пор, что приводит к существенному увеличению капиллярного поглощения влаги и, как следствие, снижению стойкости данных бетонов и растворов к воздействию внешней среды [29].

Из данных специальной литературы известно, что мелкозернистые бетоны предрасположены к расслаиванию. Так как заполнитель в бетонной смеси обладает большей средней плотностью, чем цементное тесто, то он оседает, ухудшая структуру бетона, делает ее неоднородной. Цементные частицы, хоть и с меньшей скоростью, также опускаются, а свободная вода поднимается на поверхность бетона или скапливается под нижней поверхностью зерен заполнителей [76, 124]. В результате на поверхности бетона возникает слой с высоким водоцементным отношением. После испарения воды в этом слое, а также под нижней поверхностью заполнителя, образуются крупные сообщающиеся поры и пустоты, что приводит к снижению водопроницаемости бетона. Чтобы повысить связность и предотвратить расслоение бетонной смеси, необходимо рационально рассчитывать количество мелкого заполнителя в составе бетона, а также сокращать расход воды затворения, используя пластифицирующие добавки [125, 126, 77]. Эти и другие данные необходимы для формирования состава мелкозернистого бетона с требуемыми свойствами и актуальны для проведения дальнейших исследований.

1.2 Современные подходы к процессам гидратации и структурообразования модифицированного цементного камня и бетона

Свойства мелкозернистого бетона регламентируются теми же показателями, что и обычного бетона. Но при этом необходимо учитывать, что мелкозернистый цементно-песчаный бетон обладает некоторыми особенностями: большей однородностью макро- и микроструктуры, большим объемом цементного камня, отсутствием жесткого каменного скелета, повышенной пористостью и удельной поверхностью твердой фазы.

Современные представления о процессах формирования строительно-технических свойств цементного камня и бетона основаны на классических теориях А.Л. Ле-Шателье, В. Михаэлиса, А.А. Байкова и др. [29, 122, 127, 128, 130-136, 138, 142]. Они включают в себя несколько взаимосвязанных аспектов: механизм и кинетику гидратации, формирование структуры цементного камня; связь между параметрами структуры и эксплуатационными свойствами цементного камня; воздействие на них различными способами, в том числе введением добавок с целью формирования требуемых значений этих параметров.

Несмотря на то, что многие ученые в своих работах представляли свое видение механизма протекания процессов гидратации, топохимического или сквозь растворного, сегодня общепринятым считают смешанный механизм [127-131]. Большой вклад в выявление сущности вопроса гидратации цемента внесли своими работами Ю.М. Бутт, С. Брунауэр, В.И. Бабушкин, А.В. Волженский, Г.Л. Калоусек, В.Б. Ратинов, П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова, М.М. Сычев, Х.Ф.У. Тейлор, Л.Г. Шпынова, А.Е. Шейкин, В.В. Тимашев, В.А. Лотов и др. [50, 64, 127, 128, 130-132, 134, 136, 137, 143-146 и др.]. Совершенствование методов исследований, накопление значительного экспериментального и теоретического материала позволили представить обобщенный подход к объяснению механизма гидратации клинкерных минералов

в портландцементе. Процесс гидратации цемента принято делить на 5 стадий [28, 107, 132, 133]. При затворении портландцемента водой происходит частичное растворение клинкерных минералов с поверхности цементных зерен до образования насыщенного раствора, в котором начинают возникать первичные зародыши новых фаз $\text{Ca}(\text{OH})_2$, этtringита и геля низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H, этот процесс длится не более 20 минут и сопровождается выделением тепла [147]. В результате адсорбции воды происходит образование активных гидросиликатных групп $\text{H}_n\text{SiO}_4^{n+4}$ и выделение в жидкую фазу ионов Ca^{2+} и OH^- . В то же время на поверхности гидратирующихся зерен цемента образуется пленка из насыщенного кальцием чешуйчатого гидросиликата, способного к перекристаллизации, без изменения внешней формы [147, 134]. В работе И.И. Курбатова [135] при изучении реакций взаимодействия вяжущих веществ с водой установлено, что на границе раздела твердой и жидкой фаз возникает двойной электрический слой, состоящий из гидроксированных ионов кремнезема и оболочки из гидросиликатов кальция. С этого момента начинается вторая стадия гидратации – индукционный период, который продолжается от 2 до 6 часов. Под слоем гидратной оболочки накапливается гидроксированный кремнезем, а в жидкой фазе – ионы Ca^{2+} и OH^- . Этот процесс продолжается до тех пор, пока не наступит перенасыщение жидкой фазы относительно Ca^{2+} ионов [136]. В жидкой фазе возникают условия для образования и роста зародышей гидроксида кальция и C-S-H фазы, т.к. растворимость кремнезема носит подчиненный характер и при $\text{pH} \geq 12,4$ в жидкой фазе формируются устойчивые зародыши гидросиликатов кальция [133]. Появление в жидкой фазе центров кристаллизации гидросиликата кальция и достижение предельного значения pH приводят к перекристаллизации устойчивой ранее пленки гидросиликатов, сорбции ионов Ca^{2+} активным гидроксированным слоем кремнезема и формированию гидросиликатов кальция в виде аморфных масс.

Четвертая и пятая стадия процесса гидратации характеризуется замедленными реакциями, которые продолжаются до полной гидратации цемента. В эти периоды меняется характер пористости цементного камня, за счет заполнения пор продуктами гидратации цемента структура затвердевшего цементного камня уплотняется и образовавшийся ранее эттрингит может перейти в моносulfат. Изменение pH жидкой фазы цементного теста влияет на состав формирующихся гидратов, их основность и количество закристаллизовавшегося вторичного свободного гидроксида кальция в цементном камне [143]. В этот период в твердом теле цементного камня образуется совокупность устойчивых связей, обеспечивающих его целостность, требуемые технические характеристики, а также формирование однородной структуры. В отличие от других клинкерных минералов цемента трехкальциевый алюминат C_3A при взаимодействии с водой быстро вступает в реакцию с образованием преимущественно кристаллов метастабильных гидроалюминатов кальция, которые со временем перекристаллизуются в стабильные фазы, сопровождающиеся сбросом прочности. Такой переход может осуществляться от нескольких дней до нескольких месяцев в зависимости от условий гидратации цемента – уровня pH среды жидкой фазы, температуры, наличия добавок, количества воды затворения и др. [138]. Кроме этого, повышение количества алюминатов в цементе ускоряет гидратацию цемента и ранний набор прочности бетона, а также снижает его коррозионную стойкость. Начало реакции гидратации четырехкальциевого алюмоферрита C_4AF аналогично алиту, протекает с образованием гидроферритов кальция и трехкальциевого гидроалюмината и вносит вклад в прочность цементного камня в более поздние сроки твердения [127].

Фазовый состав цементного камня при гидратации и твердении портландцемента включает портландит, гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция разной степени закристаллизованности и основности, кроме этого, могут встречаться образования эттрингита или эт-

tringитоподобных фаз и остатки непрореагировавших клинкерных минералов, покрытых оболочкой гидратных фаз [127].

Наиболее полное определение понятия структуры твердого пористого тела, к которому можно отнести и цементный камень, дает П.А. Ребиндер: «...под структурой твердого тела следует понимать не только строение кристаллической решетки, но и, с одной стороны, характер дефектности материала, а с другой, особенности дисперсной структуры обычного (поликристаллического) твердого тела, т.е. размер зерен (отдельных кристаллов), условия их срастания и взаиморасположения, а также пористость тела» [40]. Исходя из этого определения, структуру цементного камня можно оценивать по трем основным взаимосвязанным признакам: а) химико-минералогическому составу; б) характеру связей, зависящих от размеров кристаллов, их свойств и условий срастания; в) поровому пространству, характеру распределения пор по размерам. Объединяя два первых признака, А.Е. Шейкин [144] предлагает в составе цементного камня выделить три основные составляющие: кристаллический сросток, состоящий из гидросиликатов кальция, гидроксида кальция, гидроалюминатов, гидроферритов кальция и их сульфатсодержащих фаз; тоберморитовый гель или цементный гель, в котором дисперсной фазой являются субмикрорекристаллы гидросиликатов кальция; не до конца гидратированные зерна клинкера. По степени дисперсности гидратные новообразования делят на гели с размером частиц 1...10 нм, субмикрорекристаллические (10...100 нм) и кристаллы размером более 100 нм. При этом основную часть в цементном камне составляет гель гидросиликатов кальция (60-80 %), тогда как кристаллическая часть занимает 20-40 %. Повышение содержания геля и субмикрорекристаллических гидратных фаз в цементном камне приведет к снижению пористости и созданию более плотной упаковки [128, 144].

До настоящего времени многие проблемы, связанные с механизмом процессов гидратации и твердения цемента являются дискуссионными, и нет однозначных ответов на вопросы, возникающие в связи с этими проблемами

[148-150]. Выявление механизмов гидратации и твердения цемента имеет исключительно важное значение для понимания процессов превращения клинкерных минералов сначала в коллоидное и даже в нанодисперсное состояние, а затем снова в кристаллическое состояние. Это понимание необходимо для осознанного и обоснованного выбора внешнего энергетического воздействия на систему «цемент–вода», особенно на ранней стадии гидратации цемента, когда начинают развиваться стартовые процессы формирования структуры и прочности цементного камня. Выбор этих воздействий базируется на использовании уравнения Гиббса, являющегося выражением объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики. В работе В.А. Лотова [146] показано, что движущей силой процесса гидратации цемента является разность тепловых эффектов гидратации и диспергирования зерен цемента, а движущей силой процесса твердения – разность объемного содержания твердой фазы в гидратированном и негидратированном цементе. Образование нанодисперсных продуктов гидратации обусловлено протонированием приповерхностных слоев зерен цемента и расклинивающим разрушением поверхностного слоя образующимися первичными молекулами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и других гидратированных соединений.

Процессы гидратации и структурообразования цементного камня можно «активировать» путем воздействия на воду затворения. Под активацией понимается влияние на воду затворения и цементную систему различных физических, химических и комбинированных способов воздействия как на отдельные компоненты цемента и бетона, так и на композицию в целом. Такие воздействия приводят к интенсификации процессов структурообразования, модифицированию структуры и свойств композиционных материалов [151].

В работах Г.Д. Семченко, И.Ю. Шутеева, А.Н. Бутенко, G. Baronio, А.Н. Киргинцева, J.M. Zheng, T. Stovall, F. De Larrard и др. [139-141, 143, 153-163, 166-168] отмечаются изменения структурных, оптических, кинетических, магнитных и других физико-химических свойств исследуемых цементных

систем. Рассматривается влияние внешних воздействий (химическое, физическое) поля на компоненты дисперсной системы как на микроуровне – с позиций перестройки электронных оболочек, так и на макроуровне, где моделируются структурные макроскопические образования, а также при использовании различного рода нанодобавок на уровне формирования наноструктур в композиционных материалах [153, 154].

Активацию воды затворения в технологиях, связанных с производством бетонных смесей, применяют достаточно давно [140, 141, 153-157, 160-163, 168]. Однако, несмотря на перспективность использования активированной воды, широкого применения в строительных технологиях она до настоящего времени не находит. Это объясняется низкой воспроизводимостью результатов, получаемых с помощью выпускаемых для «омагничивания» воды стандартных аппаратов, не всегда обеспечивающих эффективную степень активации воды.

В настоящее время при приготовлении бетонных смесей с модифицирующими добавками часто применяют совместную обработку воды затворения ультразвуком и введение поверхностно-активных веществ в цементную композицию [84, 93, 169, 170]. Суть ультразвукового воздействия (УЗВ) заключается в том, что из-за периодического действия УЗВ-колебаний с амплитудой, сопоставимой с размерами частиц или агломератов, общее напряжение деформируемого порошкового материала равномерно перераспределяется и релаксирует вследствие равномерного распределения частиц порошка. За счет снижения межчастичного трения достигается более плотная упаковка частиц порошка и, соответственно, более высокая плотность дисперсных зерен даже сложной геометрии. Наноматериалы, например, оксиды металлов или углеродные нанотрубки, имеют тенденцию агломерироваться при перемешивании в жидкости, в то время как введение наночастиц требует эффективного диспергирования и получения равномерного распределения в воде затворения.

В работе François De Larrard [171] показано, что результатом ультразвукового воздействия является измельчение твердых частиц, появление микротрещин в кристаллах, что ускоряет растворение портландцементных зерен и их более полную гидратацию. При ультразвуковом воздействии относительный прирост прочностных характеристик увеличивается при повышении водоцементного отношения. Под влиянием волнового давления, возникающего в акустическом поле, создается плотная и прочная кристаллогидратная структура цементного камня. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц, уменьшают поверхностную энергию, при этом происходит частичное насыщение свободных химических связей на поверхности твердой фазы, препятствующее слипанию. Стабильность дисперсных порошков обычно зависит от их заряда, приобретенного в результате адсорбции ионов. Применение пластифицирующих добавок приводит к формированию структур из гидратных фаз более высокой дисперсности [16, 172]. Кроме того, совместное влияние ультразвуковой обработки и ПАВ для цементных систем оказывает положительное влияние на эксплуатационные характеристики (повышение прочности, морозостойкости).

По мнению авторов F. Sanchez, L. Zhang, C. Ince и др. [114, 115, 35], бетон – строительный материал, являющийся наноструктурным многофазным композитным материалом, который созревает со временем. Он состоит из аморфной фазы, кристаллов размером от нано- до микрометра и связанной воды. Физико-механические свойства бетона формируются с учетом многомасштабного диапазона (от нано- до микро- и макроуровней), когда свойства материала на каждом уровне формируются на базе свойств предыдущей ячейки меньшего размера. Аморфная фаза гидросиликата кальция (C–S–H) – это «клей», который скрепляет компоненты бетона [116] и сам по себе является наноматериалом. В настоящее время применение нанотехнологий и успехи в области конструкционных строительных материалов не являются системными [112]. Основное развитие в понимании фундаментальных нано-

размерных явлений в цементе (например, структура и механические свойства основных фаз гидратации, источники центров кристаллизации, границы раздела в бетоне, гидратации цемента) связано с исследованиями в области минеральных вяжущих веществ [79, 113], по мнению ученых E.J. Garboczi, D.P. Bentz, F. Sanchez, L. Zhang, и др., а процессы, происходящие в наноуровне, в конечном счете влияют на технические свойства и характеристики материала в целом [79, 114, 115, 117-119]. Формирование плотной и прочной упаковки структуры мелкозернистого бетона достигается путем выстраивания его структуры «снизу вверх», предполагающей введение в цементную композицию частиц, меньших по размеру, чем зерна цемента, и крупнее, чем наночастицы. Таким образом, анализ литературных данных позволяет обосновать возможность применения в бетонных смесях рационально подобранных и сбалансированных по составу и размерам фракции не только мелкого, крупного заполнителя и наполнителя, но и модифицирующих добавок, с учетом обеспечения твердыми компонентами бетонной смеси непрерывного гранулометрического ряда во всем диапазоне размеров частиц.

1.2.1 Модифицирующие добавки в бетонных смесях

Опыт применения полифункциональных модифицирующих добавок в бетонные смеси показывает, что комплексные добавки более эффективны с точки зрения технологии и экономики, чем однокомпонентные добавки, которые, наряду с улучшением каких-либо свойств бетона или бетонной смеси, могут ухудшить или существенно снизить другие технологические показатели. Применение таких добавок позволяет существенно влиять на гидратацию цемента, направленно регулируя структуру цементного камня и бетона, замедлять его старение и повышать долговечность, что обеспечит высокие эксплуатационные качества бетонных изделий и конструкций. Существует широкий ассортимент модифицирующих добавок, которые в комплексе могут

обеспечивать улучшение свойств бетонов. Традиционно значительную роль в формировании комплексных добавок отводят активным минеральным добавкам. В настоящее время в технологии бетонов используют следующие виды активных минеральных добавок: пуццолановые природные и техногенные, с гидравлическими и пуццолановыми свойствами. Для регулирования структуры бетонов на макро- и микроуровне применяются наполнители различного вещественного состава и дисперсности, не имеющие практически ни пуццолановых, ни гидравлических свойств. При этом необходимо учитывать, что уменьшение размеров структурных элементов (зерен, частиц, кристаллитов) ниже некоторой пороговой величины приводит к значительному изменению свойств всего композита, в состав которого входят такие частицы [84].

Начиная с 70-80-х годов XX века в технологии бетона активно стали использоваться ультрадисперсные виды кремнезема SiO_2 – например, микрокремнезем. Применение диоксидов кремния, имеющих аморфную структуру, равномерно распределяющихся в бетонной смеси в виде частиц, размеры которых мельче зерен цемента, вступающих во взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, обеспечивает получение плотных и прочных материалов [21, 48, 51, 137, 173, 179].

Микрокремнезем – тонкодисперсный порошок, являющийся продуктом ферросплавного производства, образующийся в процессе выплавки ферросилиция и его сплавов, в результате восстановления углеродом кварца высокой чистоты в электропечах. В процессе выплавки кремниевых сплавов некоторая часть монооксида кремния – SiO переходит в газообразное состояние и, подвергаясь окислению и конденсации, образует чрезвычайно мелкий продукт в виде сферических частиц с высоким содержанием аморфного кремнезема со средней удельной поверхностью $20 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц $0,2 \text{ мкм}$. Размер кластеров находится в пределах от 300 нм до 1 мкм и более. Образование кластеров происходит в результате слипания отдельных капель SiO_2 , образовавшихся при конденсации из газовой фазы, и последующего

охлаждения. Положительное влияние МК на структуру и физико-механические характеристики бетона обусловлено двумя причинами: пуццоланической активностью МК, а также высокой дисперсностью его частиц. Кремнезем в таком виде способен вступать в реакцию с гидроксидом кальция, высвобождаемым в процессе гидратации силикатных фаз цемента, с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция с соотношением CaO/SiO_2 , равным 0,9-1,3.

Известны работы С.С. Каприелова, С.Ф. Кореньковой, В.И. Калашникова, Л.Я. Крамар, В.Г. Батракова, В.П. Селяева и др., посвященные исследованию влияния микрокремнезема (МК) на свойства цементных композиций [27, 75, 68, 85-87, 165]. Основная цель введения МК заключается в возможности снижения содержания в цементном камне портландита. По данным В.И. Калашникова [87], для обеспечения необходимого эффекта, связанного с образованием высокопрочных гидросиликатов кальция, необходимо вводить МК в количестве 15-20 %, что необратимо приведет к ухудшению других характеристик цементного камня, к повышению водопотребности и к необходимости регулирования состава пластифицирующими добавками. Содержание добавки микрокремнезема предлагается снизить, применяя ее в комплексе с другими компонентами. Широкое применение микрокремнезема в производстве бетонов на определенном этапе сдерживалось его относительно высокой стоимостью, однако этот фактор стал менее значимым на фоне удорожания всех компонентов бетонной смеси. Кроме того, в последние годы существенно возрос интерес к высокопрочным бетонам, в производстве которых микрокремнезем является одним из основных компонентов модифицирующих добавок, что подтверждается многочисленными исследованиями авторов Ю.М. Баженова, А.Д. Толстого, В.С. Лесовика, Л.Х. Загороднюк, С.С. Каприелова, Е.В. Королева, В.И. Калашникова, Ю.В. Пухаренко и др. [6, 7, 14, 16, 17, 18, 24-26, 28, 30-33, 39, 43-45, 56, 60-69, 72-74]. По мнению Ю. М. Баженова, В. И. Калашникова и др., оптимальные характери-

стики бетона, такие как прочность, удобоукладываемость, морозостойкость, достигаются при некоторой критической дозе модификатора, после превышения которой эффект уменьшается [9].

В последние годы ученые проводят исследования в области получения и применения ультрадисперсных материалов в составах бетонных смесей различного назначения. В связи со сложившейся экономической ситуацией российский рынок строительных материалов на сегодняшний день должен ориентироваться на импортозамещение. Эффективное использование местного доступного сырья и вторичных продуктов для производства новых строительных материалов или получения модифицирующих добавок является актуальной проблемой для всех регионов России. Результаты исследований, проведенных как российскими, так и зарубежными учеными, показывают эффективность использования местных материалов и побочных продуктов в качестве компонентов бетонных и растворных смесей не только с точки зрения снижения затрат на транспортные расходы, но и улучшения строительно-технических характеристик продукции [31]. Особенностью сырьевой базы России является наличие значительных объемов природного возобновляемого сырья – торфа, по запасам которого страна занимает ведущее место в мире. Ежегодный прирост этого природного образования значительно превышает объемы его добычи. В Сибири сосредоточено 70 % торфяных ресурсов России. В работе [31] представлены результаты исследований способа получения эффективной добавки (МТ 600) для цементных композиций на основе термомодифицированного торфа. Результаты исследований, представленные авторами в публикациях [32, 174], показали, что введение полученной добавки совместно с нанокремнеземом в состав бетонной смеси позволяет получить высокопрочные, морозостойкие и водонепроницаемые бетоны.

В последние годы значительно возрастает интерес к использованию побочных продуктов и отходов промышленности в производстве строительных материалов, и этот путь является перспективным и актуальным, так как поз-

воляет решать технико-экономические вопросы [2, 6, 7, 14, 16, 17, 31-34, 71, 100, 175]. В отмеченных работах В.С. Лесовик, А.Д. Толстой, Т.А. Низина, В.В. Белов, О.В. Тараканов, К.С. Стенечкина указывают, что не все минеральные наполнители являются активными компонентами сухих строительных смесей. Они оказывают положительное влияние на распределение частиц вяжущих материалов в микроструктуре формируемого искусственного строительного камня и реологические свойства строительных смесей, затворенных водой, а также увеличивают их плотность и атмосферостойкость.

Большую экологическую проблему для горнодобывающих предприятий составляет утилизация отходов камнедробления. Применение минеральных отходов различного химического состава позволяет направленно регулировать процессы структурообразования и твердения наполненных цементных систем и получать композиционные материалы с высокими показателями физико-механических свойств. При рациональном использовании тонкодисперсных материалов создается возможность значительного улучшения экологической обстановки вблизи предприятий горнодобывающей промышленности, расположенных, как правило, в крупных промышленных центрах страны [33]. 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 систем исследованы недостаточно.

Исследования возможности использования твердых отходов промышленности в качестве сырья для получения модифицирующих добавок, наполнителей и вяжущих веществ на современном уровне развития производства строительных материалов становятся актуальными, так как позволяют комплексно решать проблему повышения эффективности и качества строительного производства и снижать экологический ущерб, наносимый окружающей среде.

По прогнозам многих ученых, нанотехнологии в XXI веке станут одними из наиболее перспективных при производстве строительных материалов. Применение нанотехнологий в производстве строительных материалов, а именно – в производстве бетона, актуально уже сегодня, так как позволяет существенно расширить возможности использования композиционных материалов на основе цементных вяжущих посредством направленного управления структурообразованием материала путем введения первичных наноразмерных компонентов [66, 176-179]. Уровень развития нанотехнологии позволяет обеспечивать создание композиционных строительных материалов с заданными характеристиками [66, 178, 180, 181, 182].

Из литературных данных известны различные виды наномодифицирующих добавок (фуллерены, углеродные нанотрубки, оксидные нанотрубки и волокна и др.), которые могут быть использованы для регулирования свойств бетонов, растворов, сухих строительных смесей. В то же время, недостаточно информации по оценке влияния способов получения нанообъектов, их компонентного состава, свойств и обоснования возможности применения в производстве строительных материалах. Согласно данным таких исследователей, как К.В. Зобов, Е.В. Королев, Ю.Н. Толчков, В.И. Калашников, Г.П. Сахаров и др. [66, 83, 176, 179, 180, 182], одной из важных проблем применения нанообъектов в композиционных строительных материалах является достижение однородности распределения наночастиц в объеме смеси и обеспечение стабильных свойств материала. Результаты ранее проведенных исследований [27, 67, 83-85, 180, 182, 183] показывают, что введение в цементное тесто только наноразмерных частиц затрудняет возможность добиться стабильных физико-механических характеристик цементного камня. Анализ работ Е.В. Королева, Ю.Н. Толчкова, В.И. Калашникова, В.П. Селяева, Г.П. Сахарова и др. [27, 67, 83, 84, 165, 180, 182, 183], в том числе и наших исследований [57, 109, 110, 174, 184-187], показал перспективность применения нанодобавок, близких по составу к продуктам гидратации цемента, таким как

нано-SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, обладающим избыточной внутренней энергией и высокой химической активностью, что позволяет получить вяжущие и композиционные материалы на их основе с высокими физико-механическими характеристиками [27, 85]. Менее исследованным компонентом добавок для регулирования свойств цементных систем является наноразмерный диоксид кремния. Получают его различными способами (химическими или физическими). С.П. Бардахановым в институте теоретической и прикладной механики СО РАН и Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) апробирован способ получения нанодиоксида кремния [102]. Наноразмерный диоксид кремния, полученный способом испарения вещества под действием электронного пучка, создаваемого электронным ускорителем, был назван «Ts». В настоящее время нанопорошки SiO₂ широко применяются в различных областях промышленности в виде добавок, наполнителей, активаторов и т.д. Многие ученые отмечают преимущество наночастиц, состоящее в том, что их присутствие в композиционных строительных материалах существенно улучшает эксплуатационные характеристики или придает материалам новые свойства, но при этом отмечается, что механизм их взаимодействия с другими компонентами в цементе и бетоне требует тщательного изучения [85]. В работе [173] авторы выделяют два основных возможных механизма их взаимодействия при введении нанокремнезема в цемент или бетон. Первый предполагает размерный эффект, то есть в зависимости от природы частиц нанокремнезем может быть использован в качестве наполнителя, а второй связан с повышением пуццолановой активности кластерных соединений.

Исследования по вопросам применения нанодиоксида кремния в цементных системах проводились в работах О.В. Артамоновой, Л.А. Урхановой, С.А. Лхасаранова и др. [74, 84, 88, 104]. Были получены результаты по влиянию наноразмерных добавок на свойства цементных композиций. Показана эффективность влияния нанодиоксида кремния на свойства цементного

камня в количестве 0,03 % от массы цемента. Установлен эффективный способ введения нанодобавок в цементное тесто, заключающийся в нагревании воды затворения с нанокремнеземом. В работах Н.О. Копаницы, О.В. Демьяненко и др. [57, 109, 110] доказана эффективность применения наноразмерного диоксида кремния в цементных композициях в качестве активной пуццолановой добавки, ускоряющей гидратацию и твердение цементного камня. Показано, что оптимальным соотношением наномодификаторов является 0,03 % от массы цемента, прочность цементного камня повышается до 50 %. Необходимо отметить, что в трудах зарубежных ученых [58, 95, 111-119, 191] нанокремнезем рассматривается только в качестве наполнителя. Имея высокую удельную поверхность, он уплотняет структуру цементного камня, формируя плотную структуру в бетоне на наноуровне. Содержание добавки в бетоне колеблется от 1 до 2 % от массы цемента.

Эффективность введения наноразмерных добавок в сверхмалых дозах в бетонные и растворные смеси, приводящего к изменению и упрочнению структуры цемента и бетона, отмечена в работах Е.М. Чернышова, Ю.В. Пухаренко, Я. Баумгартнет, Е. В. Королева, В.Д. Старовойрова [89, 90, 93, 101, 169, 170, 188-190]. После накопления в системе достаточного числа частиц, когда вероятность встречи и срастания их становится соизмеримой с вероятностью их молекулярного роста, начинается процесс агломерации. Наступает второй эволюционный переход «рост частиц агломерация». При этом основным оказывается явление топологического отбора упорядоченных агрегатов, состоящее в том, что среда разрушает и устраняет неупорядоченные агрегаты и способствует образованию упорядоченных форм, состоящих из частиц с близкими морфологическими параметрами [104].

Очевидно, что механизм взаимодействия нанокремнезема и цементного вяжущего связан с его высокой удельной поверхностью, нанокремнезем служит центром кристаллизации для осаждения CSH-геля. Подробное описание этого процесса представлено в работе [191]. Влияние нанокремнезема на во-

допроницаемость и микроструктуру бетона было исследовано в работе [58] и, как показали результаты, нанокремнезем может улучшить микроструктуру и снизить водопроницаемость затвердевшего бетона. Количество вводимой добавки в цементные композиционные материалы составляла 0,01 до 1 % [84].

Рядом авторов отмечается проявление эффективности модифицирования первичными наноматериалами [67, 74, 83, 104]. Управление процессами структурообразования материала на выбранном масштабном уровне осуществляется традиционно варьированием рецептурных и технологических факторов. При этом важно помнить, что при создании материалов с разнообразными свойствами наноразмерные особенности структуры не всегда являются определяющим фактором [182]. Отличительной особенностью нанотехнологии является возможность влияния на структурообразование материала на атомно-молекулярном уровне, обеспечивающее направленное формирование вещества с заданными свойствами, а, следовательно, с параметрами химического состава и структуры. Известно, что в основе механизмов действия наночастиц лежат следующие поверхностные эффекты: адсорбция с образованием граничных слоев вещества (матрицы), окружающего частицы с измененной структурой и свойствами, хемосорбция – химические реакции окружающей дисперсионной среды с поверхностью наночастиц, например, SiO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне [84], топологический эффект – локализация наночастиц в дефектах и ультрамикропустотах кристаллизующейся дисперсной системы [27]. Каждый из этих эффектов может проявляться как в отдельности, так и совместно, приводя к синергизму их действия. Применение более активного нано- SiO_2 позволяет прогнозировать возможность получения цементного камня с повышенной прочностью при гораздо меньшем расходе добавки, но в то же время остаются недостаточно исследованными вопросы, связанные с эффективностью наномодифицирования микронеоднородного цементного камня. Поэтому проведение исследований, связанных с уменьшением микронеоднородности цементного камня и повышением его прочно-

сти путем введения близких по составу веществ, но с разной степенью дисперсности, остаются актуальными.

Представленный анализ результатов исследований многих авторов в области модифицированных композиционных строительных материалов подтверждает формирование новой технологической ступени в строительном материаловедении, связанной с переходом от малокомпонентных систем к многокомпонентным композициям, от равновесного к неравновесному материаловедению, от аддитивности к синергетике создания и функционирования целого [12, 13, 25, 30, 74, 89, 90, 104]. Внедрение синергетики в строительное материаловедение стимулирует поиск и разработку более эффективных технологий создания материалов нового поколения, в том числе высокофункциональных мелкозернистых бетонов.

Известно, что одним из свойств присущих композиционным материалам является полимасштабность. Это свойство позволяет условно рассматривать любой композиционный строительный материал как многослойное образование на микро-, мезо- и макроуровнях взаимодействия. Процессы, протекающие на каждом масштабном уровне, могут характеризоваться как высокой степенью автономности, так и взаимосвязанностью, подчиняясь одной цели – обеспечению требуемых эксплуатационных характеристик [192]. Современная синергетика включает и другие принципы, применение которых в строительном материаловедении изучено недостаточно [193].

Таким образом, проведенный анализ литературных данных показывает, что применение в производстве бетонов модифицирующих добавок, различного состава, структуры, дисперсности является перспективным направлением развития технологии бетона, так как позволяет направленно активизировать гидратационные процессы, влиять на структуру цементного камня, фазовый состав и его пористость за счет увеличения степени гидратации основных клинкерных минералов и формирования более стабильных гидратных фаз [9], а комплексное решение поставленных в работе задач возможно за

счет применения модифицирующих добавок полифункционального действия, что является наиболее рациональным и доступным способом, позволяющим без существенного усложнения технологического процесса получать высококачественные бетоны.

1.3 Особенности проектирования состава мелкозернистого бетона

Выбор способа проектирования рациональных составов композиционных строительных материалов, в том числе бетонных смесей, определяется требованиями к структуре и свойствам готового продукта. При этом существующие в настоящее время методы проектирования составов тяжелых бетонов не в полной мере учитывают плотность упаковки зерен заполнителей в бетоне, хотя этот параметр является важной характеристикой для формирования свойств бетонов. Вопросу выявления взаимосвязи физико-механических свойств бетона / бетонной смеси и плотности упаковки посвящено значительное количество работ (И.Н. Ахвердов, В.В. Белов, А.И. Кудяков и др.) экспериментальной направленности. В частности, в работах [19, 22, 81, 106, 129, 158, 164, 175, 194, 195] показано, что плотность упаковки зерен заполнителей композиционных материалов (бетонов) является важным технологическим параметром, влияющим на их основные эксплуатационные свойства. В работах профессора В.В. Белова [22, 164, 175, 194] были представлены идеи и методы, развивающие представления о возможности компьютерного моделирования полидисперсной системы заполнителей бетонной смеси с целью обеспечения максимальной упаковки зерен не только на крупном (щебень/гравий) и мелком (песок) уровнях, но и в масштабах микрозаполнителей и микродисперсных добавок (золы уноса, шлак, микрокремнезем и т.д.). Разработка компьютерных и математических моделей плотности упаковки зерен позволит решать задачу оптимизации гранулометрического состава, под которой понимается определение такого соотношения различных фракций дисперсных частиц в смеси, при котором достигается максимальное

значение целевого свойства (например, прочности) при минимальном расходе вяжущего. При этом часто отождествляется решение задачи по обеспечению минимальной пустотности зерен заполнителей с задачей оптимизации плотности упаковки [22, 158, 164, 175, 194, 195], что, на наш взгляд, может приводить к выводам, не имеющим применения в производственной практике. Например, в связи с отсутствием во многих регионах качественного заполнителя часто бывают ситуации, когда удельная стоимость инертных материалов в бетонной смеси сравнима или даже выше, чем удельная стоимость цемента, соответственно, смеси с минимальной межзерновой пустотностью будут иметь высокую себестоимость. Возможны также и ситуации, когда минимальная межзерновая пустотность смеси заполнителей не является оптимальной и с технологической точки зрения. Например, подвижность пластичной бетонной смеси, оцениваемая по осадке конуса, помимо консистенции цементного теста зависит также и от эффективной толщины обмазки зерен песка (цементным тестом) и зерен щебня (цементно-песчаным раствором), при этом связность смеси зависит от доли мелкой фракции (менее 200 мкм). Может оказаться, что бетонная смесь, имея высокую подвижность при максимальной плотности упаковки зерен заполнителя, имеет несвязную структуру, и требуется повысить содержание мелкой фракции, что приведет, с одной стороны, к повышению межзерновой пустотности, а с другой – улучшит показатели связности смеси. Независимо от того, какая конкретная задача оптимизации решается, во всех случаях необходимо определять значение межзерновой пустотности смеси заполнителей. Выбор способа проектирования рациональных составов композиционных строительных материалов, в том числе бетонных смесей, определяется требованиями к структуре и свойствам готового продукта. При этом существующие в настоящее время методы проектирования составов тяжелых бетонов не в полной мере учитывают плотность упаковки зерен заполнителей в бетоне, хотя этот параметр является важной характеристикой для формирования свойств бетонов. В слу-

чае, когда компонентов инертных материалов смеси больше двух, экспериментальное определение различных комбинаций фракций занимает большое количество времени, поэтому для его сокращения актуальным является разработка метода оценки плотности упаковки зерен заполнителей с использованием технологий информационного моделирования. Данный метод должен быть максимально простым и надежным, чтобы его можно было использовать в производственных условиях.

Вопросы оптимизации плотности упаковки зерен заполнителей обсуждаются во многих монографиях, посвященных технологии производства бетона, в частности, в работах авторства К.Р. Chong, Е.Ј. Garboczi, А.И. Кудякова, В.В. Белова [116, 164, 195]. Мелкозернистый, песчаный и др. виды бетонов объединяет то, что чем выше будет плотность упаковки заполнителей при прочих равных условиях, тем выше будет качество бетона: прочность, однородность и др. показатели. Простейшей моделью плотности упаковки является «модель Аполлона»: полидисперсная система представляется в виде совокупности модельных шариков различного диаметра. При этом шарики меньшего диаметра свободно (без изменения положения крупных шаров) размещаются в сформированных крупными шарами пустотах. Данная модель не в полной мере соответствует реальности производства бетонной смеси и не отвечает на вопрос, какой будет плотность упаковки готового конгломерата, если размер мелких шаров будет больше размеров пустот между крупными зернами. Помимо модели Аполлона, в конце XIX – начале XX веков были предложены варианты различных «идеальных» кривых рассева заполнителей, например, кривая Фуллера, Функа-Дингера и др. [164]. Предполагалось, что заполнители, гранулометрия которых соответствует некоторой «идеальной» кривой, обеспечат более высокое качество бетона. Однако на практике чаще встречаются вопросы не о том, соответствует ли данная смесь песка и щебня идеальной гранулометрии, а о том, в каком соотношении смешать мелкий заполнитель (песок) с крупным (щебнем или гравием), чтобы полу-

чить смесь, например, с наименьшей пустотностью, или в каком соотношении смешать заполнители с разными характеристиками с аналогичной целью (Рисунок 1.1).

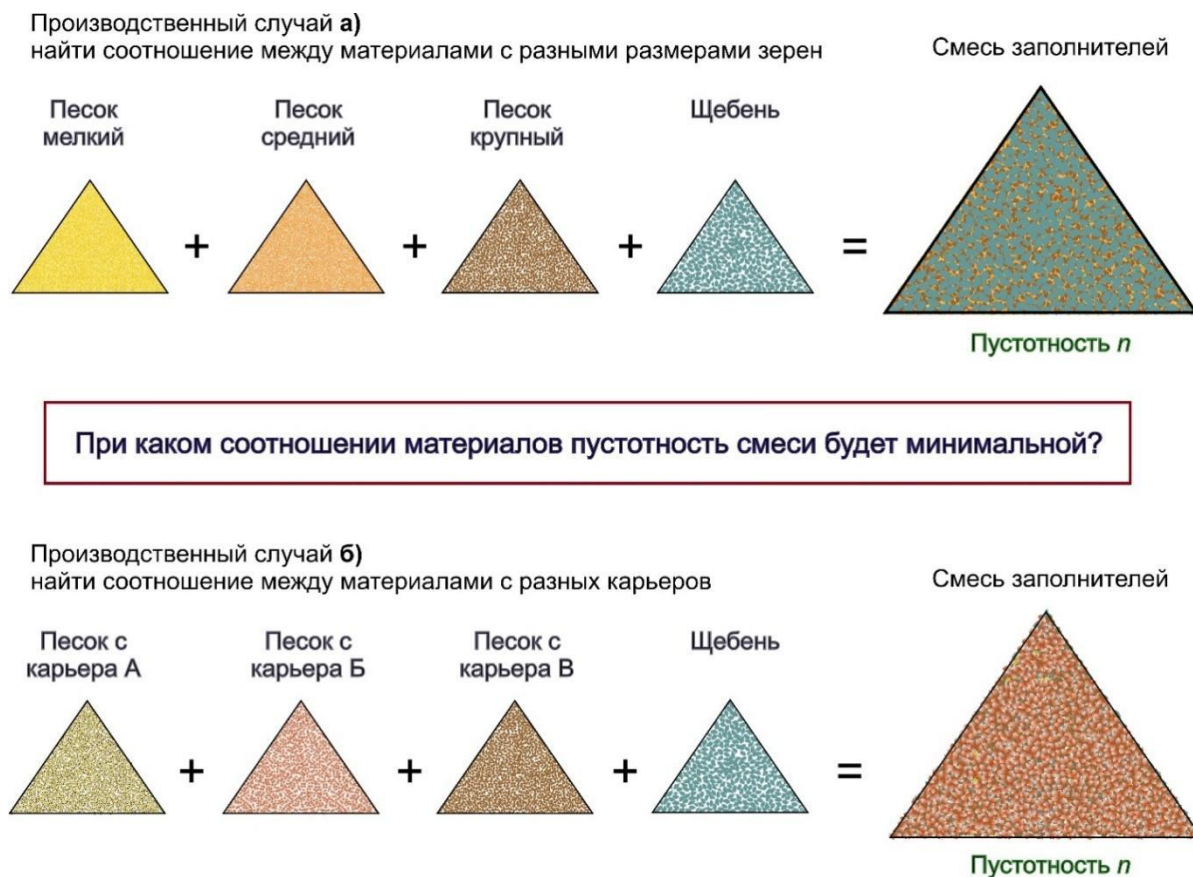


Рисунок 1.1. Возможные варианты постановки задачи оптимизации плотности упаковки на производстве: а) найти оптимальное соотношение между заполнителями с разными размерами частиц; б) найти оптимальное соотношение между заполнителями с разных карьеров

Новый виток развития в исследованиях по плотности упаковки материалов с разной дисперсностью пришелся на 70-е и 80-е годы прошлого века, когда параллельно сформировались два направления исследования гранулометрических систем: разработка метода дискретного элемента и линейная модель плотности упаковки [138]. В первом случае используется компьютерное представление частиц, задаются силы поверхностного взаимодействия и далее исследуется поведение системы на основе законов Ньютона. Во втором случае вводится понятие доминирующего класса, виртуальной плотности

упаковки, а взаимодействие частиц приводит к их раздвижке и разрыхлению. Первый подход является, по нашему мнению, более близким к реальности, однако он ограничен небольшим количеством используемых в расчете фракций заполнителей. Второй метод позволяет получить аналитические уравнения для плотности упаковки зерен произвольного количества различных фракций заполнителей, что делает его привлекательным для применения в решении производственных задач. Попытки разработать аналитический метод к оценке и оптимизации плотности упаковки зерен заполнителей в бетонной смеси предпринимались ранее и продолжаются в настоящее время. В последние годы представленные в литературе результаты научных исследований В.В. Белова и François De Larrard позволяют сделать выводы о существенном прорыве в понимании физического смысла плотности упаковки дисперсных материалов [164, 171].

По нашему мнению, перспективным вариантом для решения задач, связанных с оптимизацией состава, является модель линейной плотности упаковки, которая была разработана в середине 80-х годов группой исследователей [151], изучающих свойства материалов для строительства мостовых и дорожных сооружений. Предложенная авторами линейная модель позволяет оценить значение плотности упаковки по заданной гранулометрической кривой соответствующих компонентов смеси. Однако, как показывает сравнение теоретических и экспериментальных данных, линейная модель не способна учесть процесс формирования плотности упаковки частиц в различных режимах уплотнения смеси. Например, в линейной модели плотности упаковки нельзя учесть отличие виброуплотнения и вибропрессования бетонных изделий, хотя на практике эти режимы приводят к различным значениям пустотности смеси. Позднее, в цикле работ F. de Larrard [171], область применения модели линейной плотности упаковки была значительно расширена путем введения в нее так называемого «индекса компактности», эмпирически определяемого параметра, зависящего от процесса упаковки смеси. Получившую-

ся модель авторы [171] назвали «Модель упаковки с уплотнением» (Compressible Packing Model, CPM). Данная модель представляет интерес с практической точки зрения, потому что позволяет описать эффект раздвижки зерен крупной фракции мелкими частицами (Loosening effect) и эффект разрыхления мелкой фракции в окрестности поверхности зерен крупных частиц (Wall effect). Суть эффектов «разрыхления» и «раздвижки» представлена на рисунке 1.2.

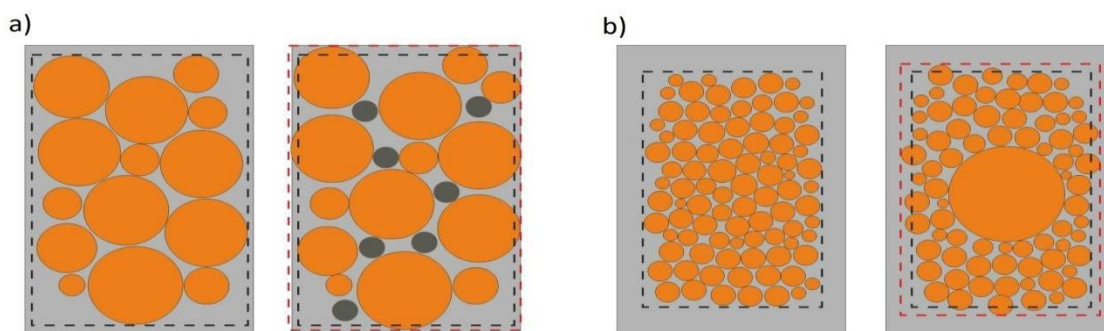


Рисунок 1.2. а) Эффект раздвижки зерен крупной фракции мелкими частицами; б) эффект разрыхления мелкой фракции вблизи поверхности крупных частиц. Черной пунктирной линией показан объем смеси до введения мелких частиц в случае а) и крупной частицы в случае б), красной пунктирной линией показан конечный объем

Частицы мелкой фракции, вклиниваясь между крупными частицами, приводят к увеличению пустотности конечной смеси, «раздвигая» зерна исходной смеси (без мелкой фракции). При добавлении крупной частицы в область, занимаемую мелкой фракцией, мелкие частицы «разрыхляются» вблизи поверхности крупной, что также приводит к увеличению пустотности смеси. Таким образом, достижение рационального соотношения заполнителей в мелкозернистом бетоне – это существенная предпосылка для получения композиционного материала со стабильными характеристиками качества. Без информации о значении пустотности зерен заполнителя мелкозернистый бетон может иметь более высокий коэффициент вариации прочности, вследствие чего необходимо повышать нижнюю границу значения прочности бетона увеличением расхода цемента.

Таким образом, модернизация аналитического метода расчета состава бетонной смеси с возможностью учета в ней соотношения дисперсных материалов, содержащих нескольких фракций, эффективной толщины обмазки зерен заполнителей, а также параметров процесса уплотнения смеси позволит с большей точностью и достоверностью оценивать особенности формирования структуры бетона.

Выводы по главе 1

Проведенный анализ данных специальной литературы по вопросам формирования состава, структуры и свойств мелкозернистого бетона с модифицирующими добавками, обеспечивающими стабильность параметров качества, позволяет сделать следующие выводы:

- использование в бетонной смеси рационально подобранных и сбалансированных по химическому составу и размерам фракции дисперсных компонентов бетонной смеси позволяет обеспечить получение бетонов с заданными свойствами;
- применение местных материалов, отходов производства, в том числе техногенной природы, в качестве наполнителей и компонентов модифицирующих добавок расширяет возможности оптимизации составов мелкозернистых бетонов и снижает их себестоимость по сравнению с классическим тяжелым бетоном;
- остаются недостаточно изученными вопросы, связанные с обеспечением равномерности распределения нанодобавок в объеме бетонной смеси, оптимальным соотношением «цемент-добавка» в бетоне и стабильностью полученных данных;
- существующие на сегодняшний день методы проектирования состава мелкозернистого бетона в недостаточной мере учитывают структурно-технологические характеристики исходных материалов и дисперсных модифицирующих добавок.

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

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Обоснование наноразмерных и микродисперсных компонентов для получения модифицирующих добавок в мелкозернистый бетон, обеспечивающих повышение его плотности, прочности и морозостойкости.
2. Разработка комплексных модифицирующих добавок различного назначения на основе наноразмерных и тонкодисперсных компонентов и исследование их влияния на свойства цементного камня.
3. Разработка полифункциональной многоуровневой добавки на основе наноразмерного диоксида кремния и микродисперсных компонентов различного состава с выполнением комплекса экспериментальных исследований по оценке ее влияния на физико-механические характеристики цементного вяжущего.
4. Исследование процессов гидратации и структурообразования модифицированного цементного камня с использованием комплекса физико-

химических аналитических методов для обоснования влияния полифункциональной добавки на свойства вяжущего.

5. Разработка алгоритма проектирования состава мелкозернистого бетона с помощью математической модели, учитывающей структурно-технологические характеристики дисперсных материалов. Установление закономерностей получения плотной и однородной структуры бетона с высокими эксплуатационными свойствами.
6. Проектирование составов, исследование физико-механических свойств мелкозернистого бетона с полифункциональной добавкой, технологических режимов производства мелкозернистого бетона с улучшенными эксплуатационными характеристиками.
7. Оценка технико-экономических показателей предложенной технологии. Проведение опытно-промышленных испытаний.

Глава 2. Материалы и методы исследования

Выбор сырьевых материалов для проектирования составов мелкозернистых бетонов обоснован необходимостью подбора компонентов для многоуровневой полифункциональной добавки (ПД), регулирующей основные свойства бетонной смеси и бетона.

2.1 Характеристика исходных материалов

2.1.1 Портландцемент

Для исследования влияния комплексных добавок на структуру и свойства цементного камня, бетонных смесей и бетона использовался Топкинский портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 31108-2016 (31108-2020) «Цементы общестроительные. Технические условия». Характеристики, свойства, химический и минералогический состав используемого цемента приведены в таблицах 2.1-2.4.

Таблица 2.1. Химический состав клинкера

SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	CaO, %	MgO, %	SO ₃ , %	Щелочи, %	Cl ⁻ , %
19,8	4,6	3,0	61,9	3,6	2,8	до 0,9	0,01

Таблица 2.2. Минералогический состав клинкера

C ₃ S, %	C ₂ S, %	C ₃ A, %	C ₄ AF, %	CaОсв, %
68,9	12,6	6,0	11,4	1,1

Таблица 2.3. Физические характеристики цемента

Остаток на сите 0,08, %	Нормальная густота, %	Удельная поверхность, м ² /г	Размер частиц, мкм	Сроки схватывания, мин		Потери при прокаливании, %
				начало	конец	
10,0	27,0	0,3	15-20	180	240	3,0

Таблица 2.4. Механические характеристики цемента

Прочность при нормальном твердении			
Изгиб		Сжатие	
3 сут.	28 сут.	3 сут.	28 сут.
7,0	8,0	37,0	54,1

2.1.2 Заполнители

В качестве крупной фракции заполнителя использовался отсев фракции 2,5-5 мм щебня из гравия Кандинского месторождения ПГС Томской области, соответствующий требованиям ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 26633-2015, ГОСТ 31424-2010. Основные физико-механические характеристики щебня из гравия приведены в таблицах 2.5-2.6.

Таблица 2.5. Гранулометрический состав щебня из гравия

Проход через сито	Размер ячеек сит, мм			
	20	10	5	2,5
Частные, %	-	-	71,38	28,62
Полные, %	-	-	71,38	100

Таблица 2.6. Физико-механические свойства щебня из гравия

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	14,6 (I группа)	0,5	0,0	2630	1430

В качестве мелкой фракции заполнителя использовался природный кварцевый песок Кудровского месторождения Томской области, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736-2014. Характеристика песка представлена в таблице 2.7.

Таблица 2.7. Характеристики песка

Содержание гравия, %	Частные (полные) остатки, % на ситах, мм					Содержание пылеватых и глинистых частиц, %	Модуль крупности	Плотность, кг/м ³	
	2,5	1,25	0,63	0,32	0,16			насыпная	истинная
-	<u>0,5</u> 0,5	<u>1,0</u> 1,5	<u>4,5</u> 6,0	<u>35,0</u> 41,0	<u>53,5</u> 94,5	4,0	1,44	1390	2600

2.1.3 Модифицирующие добавки для цементных систем

Наномодифицирующие добавки

В качестве наномодификатора в бетонные смеси в работе применялся наноразмерный диоксид кремния (нано-SiO₂), полученный различными способами с различными структурными характеристиками. Первый способ апробирован в институте теоретической и прикладной механики СО РАН и Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) [196]. Наноразмерный диоксид кремния, полученный способом испарения вещества под действием электронного пучка, создаваемого электронным ускорителем, был назван «Ts». Второй способ получения нанодисперсного диоксида кремния, разработанный в ТГАСУ [80], основан на применении плазменно-дугового метода. В основу работы экспериментальной установки для получения нанопорошка диоксида кремния положен процесс сублимации используемого твердофазного сырья под действием низкотемпературной плазмы дугового разряда и его последующая конденсация из газовой фазы и формирование наночастиц целевого продукта. Высокие температуры (до 5000 К) позволяют использовать в качестве сырья практически любые материалы, в том числе и природного происхождения. В рамках данной работы для получения нанопорошка в качестве сырья использовался диатомит Камышловского месторождения Свердловской области.

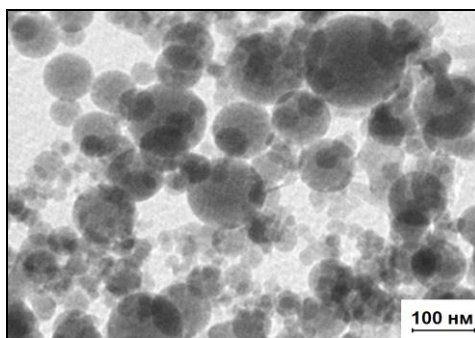


Рисунок 2.1. Микрофотография нанопорошка SiO_2

Как видно из рисунка 2.1, наночастицы диоксида кремния полидисперсного распределения по размерам имеют характерную сферическую форму и представлены в виде агломератов. На основании данных микрофотографий распределение наночастиц по размерам (не менее чем для 1000 частиц) оценивалось с использованием программного обеспечения iTEM (Olympus, Japan), были построены статистические диаграммы распределения по размерам, представленные на рисунке 2.2.

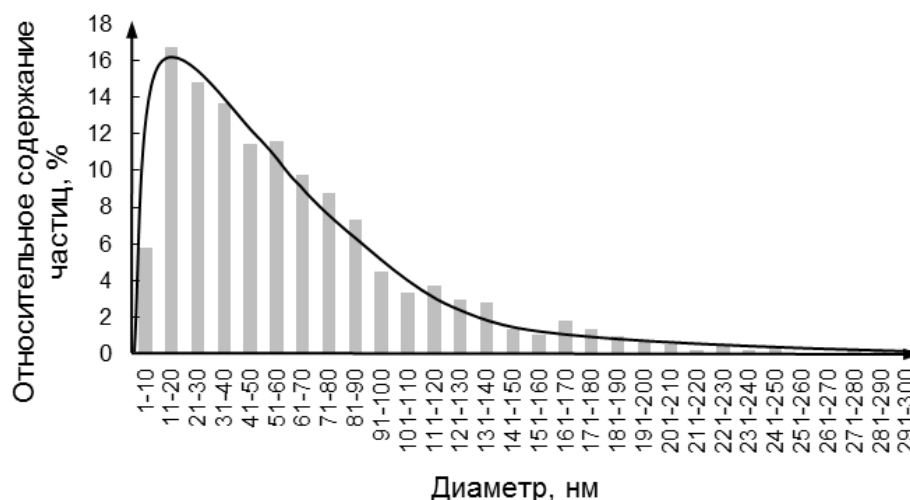


Рисунок 2.2. Диаграмма распределения наночастиц SiO_2 по размерам

Данные диаграммы показывают, что наночастицы полученного порошка имеют распределение по размерам в диапазоне от 10 до 300 нм, но наибольшее их количество (82 % об.) находится в интервале до 100 нм. Пик распределения приходится на частицы размерами 11-20 нм (13 % об.) [110].

Характеристики используемых в работе наномодификаторов представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8. Характеристики наномодификаторов

Характеристика	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, нм
Ts10	10	45,00
Ts38	38	37,12
Ts59	59	48,34
T84	82,9	43,71
T90	92	41,50
T110	111	24,50
T140	140	22,61

Для анализа структурного состояния добавок Ts с разной удельной поверхностью, идентификации структурного состояния и количественного содержания аморфных фаз, а также определения размеров доменов и координат атомов в них в диссертационной работе были проведены исследования структурного состояния диоксида кремния SiO₂ (Ts38) методами рентгеноструктурного анализа и имитационного моделирования [186]. Установлено, что нанопорошки диоксида кремния находятся в аморфном состоянии. Проведено моделирование аморфного состояния решеток α -SiO₂ и β -SiO₂ в рамках молекулярной динамики. Установлено, что полученные домены аморфных фаз α -SiO₂ и β -SiO₂ являются стабильными. Количественный фазовый анализ нанопорошков (метод Ритвельда с учетом энергии решетки) показал, что диоксид кремния состоит из смеси α -SiO₂ и β -SiO₂ с установленным пространственным распределением атомов, на которых достигнуто силовое равновесие. Показано, что для оксидов α -SiO₂ и β -SiO₂ нарушен дальний порядок расположения атомов, но при этом сохраняется их ближний порядок. Если присвоить доменам примитивную пространственную группу, тогда они идентифицируются как элементарные ячейки оксидов α -SiO₂ и β -SiO₂. Следовательно, для доменов α -SiO₂ и β -SiO₂ могут быть рассчитаны структурные факторы и интегральные интенсивности с целью определения КФА Ts.

Структурные параметры оксидов α -SiO₂ и β -SiO₂ и Si, O₂ полностью определяют входные данные расчетов полной энергии решеток указанных фаз, что представлено в таблице 2.9.

Таблица 2.9. Энергия доменов оксидов SiO₂ и β -SiO₂ и решеток фаз Si, O₂

Фазы	Число атомов	Энергия, эВ		
	домен	Si	O	
α -SiO ₂	144	48	96	–46346,584
β -SiO ₂	13	4	9	–4299,005
Si	18	–1728,409		
O ₂	8	–3271,886		

Из данных таблицы 2.9 следует, что для аморфного домена SiO₂ энергия смешения равна $E_c = -46349,584 - [-(48/18) * 865,142 - 12 * 3271,886] = -46349,854 + 46183,768 = -165,816$ эВ. Энергия смешения аморфного домена β -SiO₂ есть $E_c = -4299,005 - [-(4/18) * 865,142 - (9/8) * 3271,886] = -4299,005 + 3873,126 = -425,88$ эВ. Отрицательные энергии смешения доменов указывают на стабильность аморфных конфигураций атомов в окислах SiO₂ и β -SiO₂. Для доменов фаз SiO₂ и β -SiO₂ (рисунок 2.3) в оптимизированном аморфном состоянии с присвоенной примитивной пространственной группой (P1, триклинная система) и известными относительными координатами атомов возможно рассчитать структурный фактор и интегральную интенсивность.

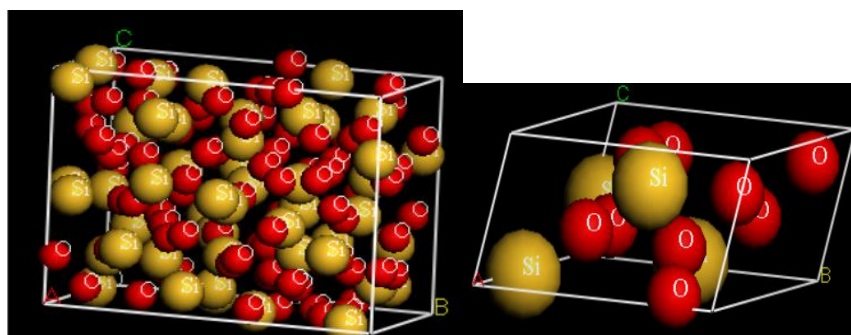


Рисунок 2.3. Пространственное распределение атомов в доменах фаз α -SiO₂ и β -SiO₂

Фазы α -SiO₂ и β -SiO₂ могут быть использованы для полнопрофильного уточнения структурных параметров доменов. В таблице 2.10 приведены доли фаз α -SiO₂ и β -SiO₂ в интегральной интенсивности Ts38 двух модификаций. Качественный фазовый анализ показал, что вклад интенсивности от фазы α -SiO₂ оказывается доминирующим (около 87%, таблица 2.10), а от фазы β -SiO₂ она составляет около 10 %. Суммарный вклад аморфных фаз α -SiO₂ и β -SiO₂ является определяющим (свыше 97 %). Фазы α -SiO₂ и β -SiO₂ являются основными составляющими Ts38. В таблице 2.10 приведено их количественное содержание. Полная идентификация структурного состояния фаз α -SiO₂ и β -SiO₂ включает в себя не только структурные данные, но и данные об относительных координатах атомов в доменах оптимизированных размеров.

Таблица 2.10. Данные качественного фазового анализа образцов

Образец	Фазы	Интенсивность, %	Весовая доля, %	Rwp
Ts 38	α -SiO ₂	87.28	93.90	3.798
	β -SiO ₂	10.40	6.01	

Количественное соотношение аморфных фаз в диоксиде кремния во многом должно определять его реакционную способность по отношению к оксиду кальция и другим компонентам цементных систем, что должно приводить к зарождению и накоплению в цементной системе низкоосновных гидросиликатов кальция и, как следствие, к повышению прочности цементного камня. Из данных специальной литературы известно, что α -SiO₂ и β -SiO₂ модификации обладают не одинаковыми свойствами по отношению к воде, при этом модификация α -SiO₂ гидрофильна и легко взаимодействует с водой, а β -SiO₂ проявляет гидрофобные свойства. Сочетание этих фаз можно рассматривать с позиции соотношения гидрофильно-гидрофобных свойств (ГГС).

$$H = 20 \frac{M_h}{M} \quad (2.1)$$

Весовая доля модификаций α -SiO₂ – 93,9 % и β -SiO₂ – 6,01 %, следовательно, соотношение для этой пары, в соответствии с формулой Гриффина (2.1), для α -SiO₂=31,25, для β -SiO₂=2 [197], можно считать значением гидрофильно-гидрофобных свойств, которые могут оказывать влияние на свойства цементного камня и бетона (скорость и полнота гидратации, формирование прочностных и др. характеристик).

Микродисперсные добавки

В качестве микродисперсных составляющих комплексных добавки для мелкозернистого бетона использовалась разработанная и запатентованная [187] в ТГАСУ добавка – **МТ-600**, полученная методом термоактивации торфа без доступа воздуха. Различные методы переработки торфа позволяют направленно изменять состав и структуру торфяного сырья путем внешнего воздействия на различные группы органических и минеральных соединений, что позволяет получать продукцию широкого ассортимента, в том числе и модифицирующие добавки различного функционального назначения с заданными составом и свойствами. В работе использован низинный торф Гусевского месторождения. Свойства торфа представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11. Основные физико-технические характеристики торфа

Месторождение	Вид торфа	Зольность %	Степень разложения %	Влажность, %	pH
Гусевское	Низинный	26-28	25-30	18,5	7,1-7,5

Для проведения исследований в лабораторных условиях готовилась модифицирующая добавка методом термоактивации торфа без доступа воздуха, по принципу технологии низкотемпературного коксования. Пиролиз исходного сырья осуществлялся в специально разработанной установке при темпе-

ратуре 600°C. Процесс производства добавки включает в себя следующие этапы:

- подготовка сырья, сушка до 15 % влажности;
- термическая обработка;
- измельчение.

Скорость подъема температуры составляла 15°C/мин. После этого добавка оставалась в камере установки до полного остывания. Лабораторная установка включает две металлические емкости, соединенные штуцером (рисунок 2.4). Одна из емкостей выполняет функции пиролизной камеры, а вторая служит для отведения газообразных продуктов пиролиза. Помимо модифицирующей добавки, выходными продуктами являются жидкое пиролизное топливо, синтезгаз и тепловая энергия.

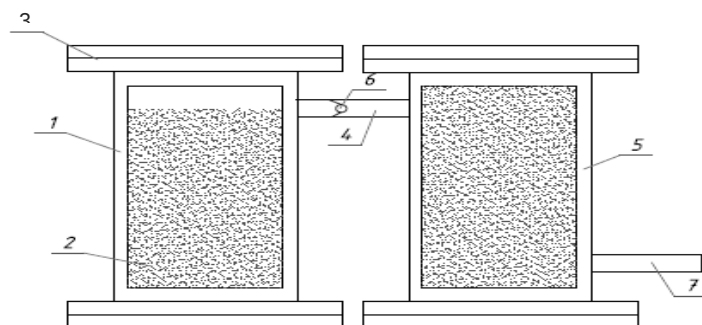


Рисунок 2.4. Лабораторная установка для получения МТ-600.

1 – камера сгорания, 2 – торф, 3 – герметично закрытая крышка, 4 – газоотвод, 5 – газовая камера, 6 – клапан, 7 – отвод для пиролизного газа

В таблице 2.12 приведены результаты исследования вещественного состава добавки МТ-600. Показано, что добавка МТ-600 включает в себя минерально-органические соединения [31].

Таблица 2.12. Вещественный состав модифицирующей добавки МТ-600

Фаза	Размеры, нм	Содержание, %
SiO ₂	>400	43,81
CaCO ₃	180	47,99
С (графит)	15	7,77
CaAL ₂ Si ₂ O ₈	100	0,31
C ₆₀	10-20	0,12

Значение удельной поверхности добавки МТ-600 составляет 0,6 м²/г.

Результаты исследования фазового состава добавки показали в ней содержание в том числе и наноразмерных элементов в виде различных форм наноуглерода, таких как фуллерены, размером от 5 нанометров, нанотрубки и нановолокна, размеры которых достигают 200 и более нанометров при поперечном размере 20 и менее нанометров. Содержание фуллереновых частиц нанодисперсного диапазона составляет 0,12 %. Если принять условно за гидрофильную часть минеральные компоненты торфа, а за гидрофобную – органическую, то ГГС для торфа можно ориентировочно считать равным 0,09.

Основные компоненты минеральной части торфа:

- в составе зольных элементов торфа верхового типа преобладает кремний;
- низинный торф наряду с алюминием и железом обогащен кальцием.

Результаты исследований химического состава полученной добавки показали, что элементный состав термомодифицированного торфа представлен преимущественно кремнием, алюминием, углеродом и кальцием (рисунок 2.5), что соответствует данным о составе минеральной части торфа.

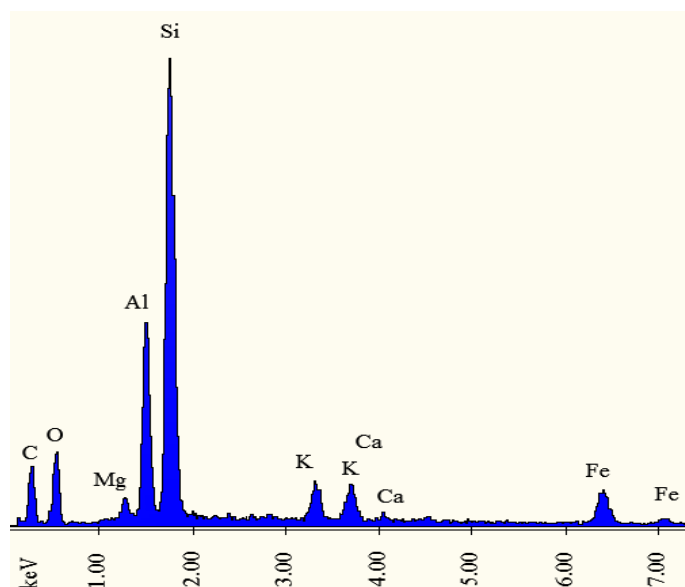


Рисунок 2.5. Результаты исследования элементного состава модифицирующей добавки МТ-600 [31]

Микрокремнезем

В качестве активного тонкодисперсного компонента модифицирующей добавки использовался гранулированный микрокремнезем (МК) конденсированный МК-85, являющийся отходом производства Братского алюминиевого завода (БрАЗ) по ТУ 5743–007–99958856–2014, ежегодный выход которого достигает 30 тыс. тонн. Химический состав и физико-технические свойства микрокремнезема представлены в таблицах 2.13 и 2.14.

Таблица 2.13. Химический состав микрокремнезема

Содержание оксидов, %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SiC	SO ₂
92	1,41	2	1	0,2	0,3	до 3	до 0,09

Таблица 2.14. Физико-технические свойства микрокремнезема

Насыпная плотность, кг/м ³	Истинная плотность, кг/м ³	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Влажность, %
250	2000	0,5-0,05	20	2

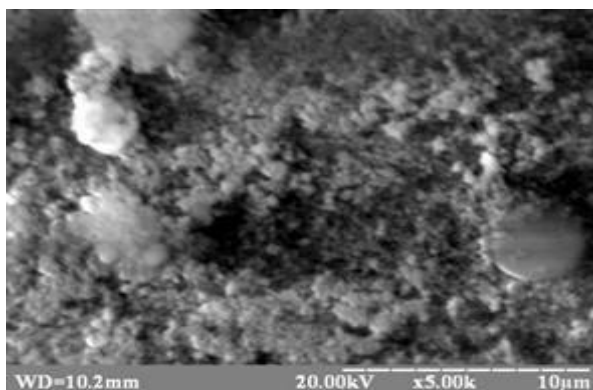


Рисунок 2.6. Электронно-микроскопический снимок микрокремнезема

На Рисунке 2.6 видно, что состав микрокремнезема представлен преимущественно однородной фракцией.

Аморфный кремнезем взаимодействует с продуктами гидратации цемента, образуя дополнительный объем гидратных фаз и выполняя роль гелевого связующего. Частицы МК, размер которого составляет 0,5-0,05 мкм, способны заполнять пустоты между частицами цемента и заполнителей, обеспечивая повышение прочности и снижение расслаиваемости бетонной смеси.

Микрокальцит

В работе использовался микродисперсный минеральный порошок, многотоннажный отход, образующийся при дроблении мрамора МК-5 по ТУ 5743-002-671431849-2015 на Ново-Ивановском карьере вблизи г. Полевского, ООО «Эверест». Тонкомолотый мрамор представляет собой белый порошок, имеет кристаллическую структуру. Характеризуется высоким содержанием карбоната кальция – не менее 95-98 %. Физико-химические показатели микрокальцита представлены в таблице 2.15.

Таблица 2.15. Физико-химические показатели микрокальцита

Химический состав	
CaCO ₃ , %	97–99
MgO, %	не более 0,3
SiO ₂ , %	не более 0,2
FeO ₃ , %	не более 0,1
Массовая доля летучих веществ, %	не более 0,3
Массовая доля веществ растворимых в воде, %	не более 0,3
Массовая доля веществ растворимых в 15 % растворе соляной кислоты, %	не менее 98
рН водной суспензии	10
Физические свойства	
Удельная поверхность, м ² /г	0,25
Плотность (ISO 787/10), кг/м ³	2740
Коэффициент преломления	1,60
Твёрдость по шкале Мооса	3
Влажность, %	не более 1

Состав микрокальцита представлен преимущественно CaCO₃ (97-99 %), также содержит примеси оксида железа, серы, магния, графита и алюминия в количестве 1-3%.

Пластификатор

В качестве пластификатора для бетонной смеси выбрана добавка «МС-POWERFLOW 7951» на основе «HiT polymer». Добавка эффективно диспергирует цементное тесто в бетонной смеси, пластифицирует бетонную смесь и снижает ее водопотребность, улучшает формуемость и однородность бетонных смесей, в том числе и малоподвижных.

Все используемые добавки соответствуют ГОСТ 30459-2008 и ГОСТ 24211-2008 «Методики испытаний и оценки качества добавок для бетонов».

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 (нормальная плотность, сроки схватывания цементного теста, прочность при изгибе, марочная прочность) осуществлялось в соответствии с ГОСТ 310.1-76 «Методы испытаний. Общие положения», 310.2-76 «Цементы. Методы определения тонкости помола», 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема», 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии». Испытание и оценка качества растворов проводилось в соответствии с ГОСТ 58766-2019 «Растворы строительные. Общие технические условия».

Для исследования деформативных характеристик затвердевшего бетона проводилось испытание образцов размером 70х70х70 мм на прочность при сжатии в испытательной машине Instron №3382. Оценка влияния модифицирующих добавок на характер формирования полей деформаций образцов мелкозернистого бетона осуществлялась с применением оптической системы измерения полей деформаций Vic 3D Correlated Solutions.

Испытание песка проводилось в соответствии с ГОСТ 8735-88. Определялся зерновой состав и модуль крупности песка, насыпная плотность, истинная плотность, пустотность песка, содержание пылеватых и глинистых частиц, содержание органических примесей в песке.

Морозостойкость образцов бетона определялась по ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости».

Водонепроницаемость бетона определялась ускоренным методом по его воздухопроницаемости в соответствии с ГОСТ 12730.5-84 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости».

Среднюю плотность образцов определялась в соответствии с ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности». Прочность при сжа-

тии контрольных и модифицированных образцов по ГОСТ 10180- 2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Усадку образцов мелкозернистого бетона проводили по ГОСТ 24544-81 «Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести».

2.2.2 Физико-химические методы исследования 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 (Ts) проводились на дифрактометре ДРОН 4-07, модифицированного к цифровой обработке сигнала. Съёмки производились на медном излучении (K α) по схеме Брегга – Брентано с шагом 0,02°, временем экспозиции в точке 1 с, в угловом диапазоне 17–92°. 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 электронах и в 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.

2.3 Подготовка образцов

Определение предела прочности при сжатии модифицированного цементного камня проводилось на образцах-кубах с размерами 20*20*20 мм, хранившихся три, семь и двадцать восемь суток в воздушно-влажных условиях. Определение предела прочности при изгибе контрольных и модифицированных цементно-песчаных растворов проводилось на образцах балочках с размерами 40*40*160 мм.

Для исследования свойств мелкозернистого бетона готовились образцы из бетонных смесей с различными добавками, в зависимости от вида испыта-

ний, размерами 100x100x100 мм. Образцы твердели в нормальных условиях при $t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$ и влажности 95-98 % в ванне с гидравлическим затвором. Испытание бетонов проводились с использованием стандартных методик, соответствующих требованиям нормативной документации РФ.

2.4 Методика «ЦЕМЕНТ-ПРОГНОЗ» для оценки предполагаемой прочности цементного камня

Измеритель величины контракции (объемных деформаций) цемента «ЦЕМЕНТ-ПРОГНОЗ» предназначен для измерения объемных деформаций (контракции) цемента и прогноза его активности по контракции согласно методикам измерения МИ 2486-98 и МИ 2487-98. Контракция – непосредственно измеряемая величина уменьшения во времени абсолютного объема цементного материала в результате гидратации цемента. Результаты определения значений контракции цемента могут быть использованы при определении морозостойкости, прочности и водонепроницаемости цементных материалов по МИ 2488-98, МИ 2489-98, МИ 2625-00. Применяется для оперативного контроля качества цемента при технологических процессах изготовления бетона, в строительстве бетонных и железобетонных конструкций. Для исследования процессов структурообразования при твердении цементного теста используется комплект датчиков удельного сопротивления и температуры цементного теста. Рабочие условия эксплуатации: температура окружающего воздуха ($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$), относительная влажность воздуха при $+35^{\circ}\text{C}$ и ниже без конденсации влаги до 80 %, атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа. Во время проведения испытаний измерительная камера не должна испытывать прямого воздействия солнечных лучей и вибрации. Прибор соответствует обыкновенному исполнению изделий третьего порядка по ГОСТ Р 52931-08. Принцип работы прибора состоит в измерении уменьшения объема воды в

герметично закрытой и заполненной водой измерительной камере, внутрь которой предварительно помещен стакан с пробой испытываемого материала (цементного теста). Уменьшение объема воды равно контракции ΔV (мл, см³) материала и происходит во времени. Об изменении объема судят по изменению уровня столба жидкости в вертикальном емкостном датчике. Активность R (МПа) цемента, согласно методикам МИ 2486-98 и МИ 2487-98, определяют по контракции ΔV_0 пробы материала массой 1000 г за первые 3 часа твердения после затворения водой, поэтому длительность экспресс-испытания по оценке активности цемента составляет не более трех часов. После измерения результаты испытания обрабатываются и формируется отчет.

2.5 Статистическая обработка результатов

При оценке прочности единичных образцов для каждой серии осуществлялась математическая обработка результатов эксперимента с помощью формул 2.2-2.5.

При этом рассчитывались:

R_{cp} – среднее арифметическое

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

где: R_i – значение полученной величины;

n – число опытов.

δ^2 – дисперсия

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (R_i - R_{cp})^2}{n} \quad (2.3)$$

δ – среднее квадратичное отклонение

$$\delta = \sqrt{\delta^2} \quad (2.4)$$

ν – коэффициент вариации

$$\nu = \frac{\delta}{R} * 100 \quad (2.5)$$

Обработка статистической информации осуществлялась в специально разработанной программе.

2.6 Методология проведения исследований

Методология проведения исследований основана на фундаментальных знаниях по получению строительных материалов различного назначения. Методологическая схема работы представлена на рисунке 2.7.

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 удельной поверхности. Исследовано влияние этих добавок на структуру и свойства цементного камня. Обоснован выбор дисперсных компонентов для разработки комплексных (двухкомпонентных) добавок. Научно обоснованы и предложены составы комплексных модифицирующих добавок, включающих наноразмерный диоксид кремния, микродисперсные минеральные добавки (микрокремнезем, микрокальцит, термомодифицированный торф (МТ-600)). На основании полученных результатов физико-механических и физико-химических исследований состава, свойств и структуры цементного камня была предложена многоуровневая полифункциональная добавка для мелкозернистых бетонов. Разработан алгоритм подбора состава мелкозернистого бетона, проведены физико-механические ис-

пытания бетона. Разработана технология производства МЗБ с применением полифункциональной добавки. Дано технико-экономическое обоснование технологии производства мелкозернистого бетона с применением комплексных модифицирующих добавок.

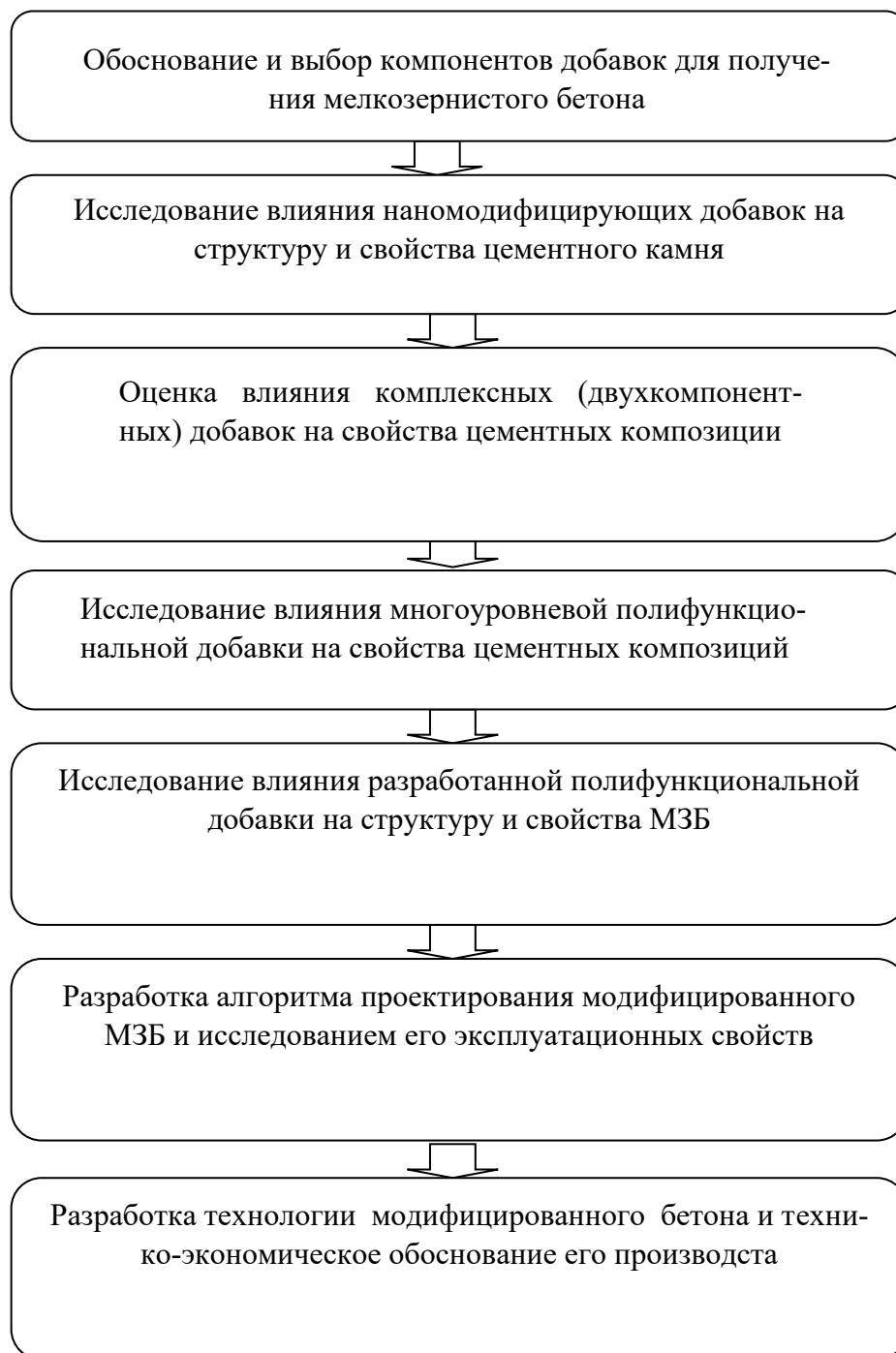


Рисунок 2.7. Методологическая схема работы

Выводы по главе 2

Проведенный анализ выбранных для проведения исследований материалов показал целесообразность использования в качестве компонентов модифицирующих добавок для получения бетона с повышенными эксплуатационными свойствами наномодификатора (нано-SiO₂), отходов промышленного производства, добавки на основе местного сырья.

Проведенный количественный фазовый анализ нано-SiO₂ (Ts) показал, что его состав представляет смесь аморфных фаз α -SiO₂ и β -SiO₂ с определенным соотношением гидрофильно-гидрофобных свойств. Доминирующей фазой является α -SiO₂. Детальный рентгеноструктурный и модельный анализ позволил установить структурное состояние аморфных фаз Ts, а полнопрофильное уточнение методом Ритвельда фаз α -SiO₂ и β -SiO₂ позволило определить размеры доменов и пространственное распределение атомов внутри доменов. На основании сформулированных в работе задач предложена методология исследований, основанная на фундаментальных знаниях по получению строительных материалов различного назначения. Представлена методологическая схема работы.

Глава 3. Особенности влияния модифицирующих добавок на свойства цементного камня

Современные научные разработки в строительном материаловедении в области рецептуры и технологии производства мелкозернистых бетонов (МЗБ) направлены на формирование их структуры и свойств, обеспечивающих необходимые эксплуатационные характеристики. Анализ специальной литературы и экспериментальных данных о способах воздействия на свойства бетона позволил предположить, что достичь требуемых показателей качества возможно изменением компонентного состава бетонной смеси, активацией заполнителя и воды затворения, введением модифицирующих добавок полифункционального действия, различными технологическими приемами и т.д. На рисунке 3.1 представлены возможные способы воздействия на бетонные смеси с целью регулирования физико-механических свойств мелкозернистого бетона.

Анализ литературных источников и результаты предварительных исследований способов воздействия на свойства МЗБ (рисунок 3.1) показали эффективность каждого из представленных способов как в отдельности, так и в их комбинациях, и позволили сформулировать цель и задачи исследований в 3 главе. Исследований по применению модифицирующих добавок различного назначения в производстве бетонов и растворов достаточно много, но в то же время комплексный подход, заключающийся в разработке полифункциональных многоуровневых модифицирующих добавок, взаимодействующих с продуктами гидратации цемента, на нано-, мезо- и макроуровнях организации с использованием, в том числе, местного природного сырья и отходов производства, оценка их влияния на свойства цементного камня и бетона являются актуальными вопросами.



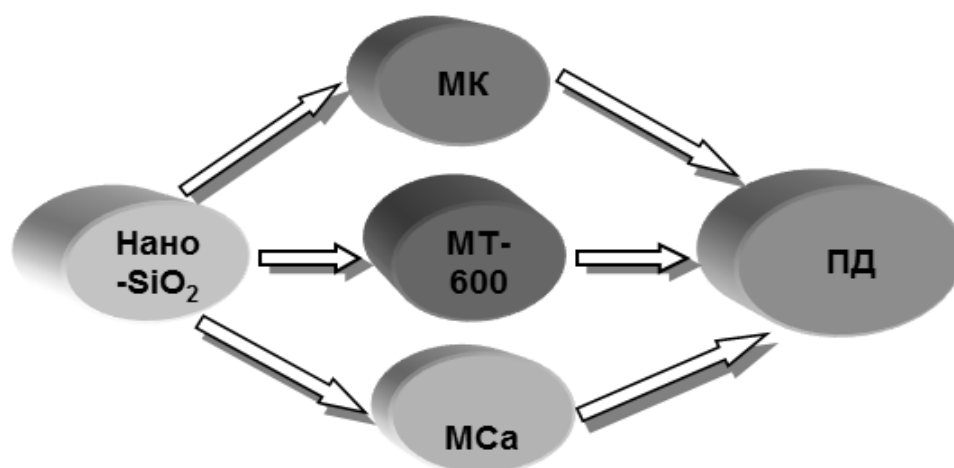
Рисунок 3.1. Способы воздействия для получения мелкозернистого бетона с повышенными характеристиками

С учетом рассмотренных в главе 1 особенностей синергетического подхода к формированию состава, структуры и свойств композиционных материалов нового поколения [12, 13, 25, 30, 61, 74, 89, 90, 103, 104, 116, 148, 192, 193, 198, 199] в работе использован принцип полидисперсного соответствия компонентов модифицирующих добавок для цементного вяжущего в мелкозернистом бетоне, заключающийся в том, что они должны отличаться значениями величины удельной поверхности и размером частиц, меньшим, чем размер частиц цемента. Они должны образовывать многоуровневые структуры или «структуры вложения», или структуры «снизу вверх». Такой прием позволяет на различных масштабных уровнях организации структуры цементного камня регулировать его свойства, обеспечивать плотную и прочную упаковку компонентов мелкозернистого бетона.

Известно, что в процессе формирования структур твердения цементных вяжущих систем значительную роль играют адгезионные и когезионные силы, при этом важным является их соотношение. По этой причине при подборе компонентов состава разрабатываемых комплексных и полифункциональных добавок, регулирующих свойства цементного камня и бетона, был применен принцип вещественного подобия матричной системы – цементного вяжущего. Такое соответствие способствует появлению прочных когезионных связей, что сказывается на повышении строительно-технических характеристик цементного камня и бетона.

Целью исследований, представленных в главе 3, является разработка многоуровневой полифункциональной добавки на основе наноразмерного диоксида кремния и микродисперсных компонентов с научно обоснованным и выбранным составом, а также исследование ее влияния на свойства цементного вяжущего. Для получения эффективных полифункциональных добавок необходимо было подобрать их вещественный и дисперсный состав так, чтобы каждый из компонентов улучшал или дополнял свойства предыдущего, т.е. обладал синергетическим эффектом. Также необходимо было исследовать влияние на свойства цементного камня каждого из компонентов в отдельности и в различных комбинациях, чтобы добиться ожидаемого эффекта.

В главе 1 и в работах [57, 109, 110, 174, 184-187] для получения эффективной полифункциональной добавки в композиционные материалы на основе цемента был обоснован выбор наноразмерных и микродисперсных компонентов, обеспечивающих повышение их эксплуатационных характеристик. Это нанодиоксид кремния, микрокремнезем, микрокальцит, термомодифицированный торф МТ-600. Эффективность каждого из предложенных дисперсных компонентов на свойства цементного камня в достаточной степени изучена многими авторами, но их комплексное применение усиленное действием нано-SiO₂ ранее не исследовалось.



Компонент добавки				Характеристики ЦК
нано-	микро-			
SiO ₂	MT-600	МСa	МК	
+				- повышение прочности ЦК - активация формирования структуры на наномасштабном уровне
+			+	- повышение прочности ЦК - увеличение пуццоланического эффекта и объема кремнегеля - плотная упаковка структуры ЦК - повышение морозостойкости
+	+			- снижение водопотребности за счет активации гидрофобно-гидрофильных свойств - повышение водонепроницаемости
+		+		- повышение прочности ЦК - уменьшение расхода цемента без снижения физико-механических характеристик ЦК - обеспечение равномерности распределения дисперсных частиц в объеме цементного теста
+	+	+	+	- повышение прочности ЦК - повышение водонепроницаемости - повышение морозостойкости - уменьшение расхода цемента без снижения физико-механических характеристик ЦК - формирование дополнительного объема продуктов гидратации ЦК при взаимодействии с SiO ₂ - обеспечение плотной упаковки в структуре ЦК - активация формирования структуры на наномасштабном уровне

Рисунок 3.2. Модель формирования вещественного состава комплексной модифицированной добавки для МЗБ

На рисунке 3.2 представлена модель формирования вещественного состава полифункциональной добавки и свойств цементного камня. Эффект действия добавки достигается за счет формирования структуры цементного камня на различных масштабных уровнях в соответствии с принципами полидисперсного соответствия и вещественного подобия, с использованием выбранных компонентов в соответствии с принятой в работе гипотезой и предположительно приобретаемых цементным камнем с появлением каждого последующего компонента добавки свойств. Нанодиоксид кремния является инициатором самоорганизации структуры цементного камня. Ранее проведенные исследования [57, 109, 110, 174, 184-187] позволяют предполагать, что используя в полифункциональной добавке предложенные вещества в комплексе с нано-SiO₂, можно добиться синергетического эффекта влияния их на свойства цементного вяжущего.

3.1 Влияние наномодифицирующих добавок на свойства цементного камня

В диссертационной работе приведены и обобщены результаты исследований по влиянию структурных характеристик нано-SiO₂, способов получения наноразмерных частиц, а также условий их введения в цементную матрицу на физико-механические свойства цементного камня. Представленные в работе (глава 2) результаты количественного фазового анализа наномодификаторов Ts показали, что они состоят из смеси аморфных фаз α -SiO₂ и β -SiO₂. Доминирующей фазой является α -SiO₂. Рентгеноструктурный и модельный анализ позволил установить с высокой степенью надежности структурное состояние аморфных фаз Ts. Полнопрофильное уточнение методом Ритвельда фаз α -SiO₂ и β -SiO₂ позволило определить размеры доменов и пространственное распределение атомов внутри доменов, а также обосновать возможность их использования в качестве добавки или ее компонента для регулирования свойств цементных композиций.

Для оценки влияния структурных характеристик нано-SiO₂, способов получения наноразмерных частиц, рационального соотношения в системе «цемент-нанодобавка», условий равномерности распределения наночастиц в объеме цементного теста и стабильности полученных характеристик проведены экспериментальные исследования, результаты которых представлены в таблице 3.1.

Исследования проводились на образцах – кубиках размером 20*20*20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты с разным соотношением добавок. Содержание добавки нано-SiO₂ варьировалось от 0,01 до 0,05 % от массы цемента. Характеристики способов получения наночастиц приведены во второй главе (п. 2.1.3). Для исследований использовались наномодификаторы диоксида кремния с различными значениями удельной поверхности от 10 до 140 м²/г. Для определения рационального способа введения добавок было исследовано три варианта:

1 способ – добавка предварительно смешивалась с водой затворения;

2 способ – добавка смешивалась с цементом до однородного состояния, после чего затворялась водой;

3 способ – добавка смешивалась с водой затворения, суспензия подвергалась УЗВ, после чего добавлялась и перемешивалась с цементом (ультразвуковая обработка воды затворения осуществлялась с помощью ультразвуковой ванны YAXUN YX-3560 30W/50W). Технические характеристики:

- Мощность: 30/50 Вт.

- Рабочая частота: 42 кГц.

- Таймер: 1–30 минут (автоотключение). Вода затворения обрабатывалась 3 минуты при мощности 50 Вт.

Образцы после формования твердели в нормальных условиях (Т = 18–20°С, W = 90–100 %). Прочность при сжатии образцов оценивалась в 28 суток твердения. Для каждого состава готовились не менее 5 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 об-

разцов, коэффициент вариации не более 5 %. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Характеристики цементного камня с нано-SiO₂

Номер образца	Образец	Содержание добавки, % от массы цемента	В/Ц	R ²⁸ _{сж} , МПа		
				С водой затворения (1 способ)	В сухом состоянии (2 способ)	УЗВ (3 способ)
1	Контрольный	0,00	0,270	68,1	68,1	72,2
2	Цемент+Т-10	0,01	0,275	68,3	68,8	74,0
3	Цемент+Т-10	0,02	0,275	74,1	75,3	76,0
4	Цемент+Т-10	0,03	0,275	76,0	76,5	81,0
5	Цемент+Т-10	0,04	0,280	77,0	76,8	82,1
6	Цемент+Т-10	0,05	0,280	76,7	77,0	83,0
7	Цемент+Ts38	0,01	0,270	67,0	74,0	79,0
8	Цемент+Ts38	0,02	0,265	74,2	81,0	79,8
9	Цемент+Ts38	0,03	0,267	83,0	90,0	95
10	Цемент+Ts38	0,04	0,270	84,0	93,7	95,3
11	Цемент+Ts38	0,05	0,275	85,1	94,0	96,1
12	Цемент+Ts59	0,01	0,275	69,0	69,9	84,0
13	Цемент+Ts59	0,02	0,280	73,0	71,0	85,0
14	Цемент+Ts59	0,03	0,285	71,0	71,8	86,6
15	Цемент+Ts59	0,04	0,290	67,0	71,9	87,0
16	Цемент+Ts59	0,05	0,290	71,0	72,6	87,1
17	Цемент+Т84	0,01	0,275	76,0	77,0	77,0
18	Цемент+Т84	0,02	0,280	75,0	81,0	77,1
19	Цемент+Т84	0,03	0,280	64,9	83,0	81,0
20	Цемент+Т84	0,04	0,285	77,0	83,9	80,1
21	Цемент+Т84	0,05	0,290	78,0	84,0	81,9
22	Цемент+Т90	0,01	0,280	64,6	77,0	73,0
23	Цемент+Т90	0,02	0,285	72,3	77,2	77,0
24	Цемент+Т90	0,03	0,285	75,2	77,3	83,8
25	Цемент+Т90	0,04	0,285	75,0	79,0	84,1
26	Цемент+Т90	0,05	0,290	76,0	81,0	85,0
27	Цемент+Т110	0,01	0,265	66,0	68,0	82,0
28	Цемент+Т110	0,02	0,265	70,0	72,0	83,0
29	Цемент+Т110	0,03	0,265	68,0	73,0	86,0
30	Цемент+Т110	0,04	0,275	65,0	69,0	86,6
31	Цемент+Т110	0,05	0,275	64,9	67,0	86,8
32	Цемент+Т140	0,01	0,270	68,0	71,0	84,0
33	Цемент+Т140	0,02	0,270	69,0	73,0	85,4
34	Цемент+Т140	0,03	0,270	69,9	73,3	88,0
35	Цемент+Т140	0,04	0,280	71,1	74,5	89,0
36	Цемент+Т140	0,05	0,285	73,0	74,9	89,1
37	Цемент+SiO _{2пл}	0,01	0,270	64,0	69,0	71,0
38	Цемент+SiO _{2пл}	0,02	0,270	67,0	64,0	69,0
39	Цемент+SiO _{2пл}	0,03	0,270	82,0	87,0	90,0
40	Цемент+SiO _{2пл}	0,04	0,270	85,0	88,0	93,5
41	Цемент+SiO _{2пл}	0,05	0,280	86,0	89,0	94,1

Анализ данных, представленных в таблице 3.1, показывает, что все исследуемые в работе виды нано-SiO₂ обеспечивают повышение прочности цементного камня в 28 суток твердения от 2 до 38 % по сравнению с контрольным образцом. Значимость эффекта зависит от изменяемых факторов. Увеличение удельной поверхности нано-SiO₂ с 10 до 38 м²/г влияет на повышение значения прочности на 32 % по сравнению с контрольным образцом, но дальнейшее увеличение удельной поверхности не приводит к существенному повышению прочности цементного камня, что связано с увеличением водопотребности вяжущего, в связи с чем дальнейшие исследования проводились на нано-SiO₂ (Ts38). Анализ полученных результатов, в зависимости от способа введения добавки, показывает наибольшую эффективность при смешивании добавки с цементом (повышение прочности модифицированного цементного камня составляет 38 %), а также с ультразвуковой обработкой водной суспензии – до 41 % по сравнению с контрольными образцами. При первом способе введения добавки отмечено, что частицы нано-SiO₂ агломерируются, что препятствует равномерному распределению их по всему объему смеси и не дает значимого эффекта повышения прочности. Необходимо также отметить, что УЗВ водной суспензии с наноразмерным диоксидом кремния существенно не увеличивает прочность цементного камня, но технология производства смесей усложняется.

Таким образом, анализ результатов по оценке влияния характеристик нано-SiO₂, способов их получения и введения в цементное тесто, а также содержания добавок на свойства вяжущего позволил определить рациональное соотношение наноразмерных добавок в цементной матрице, равное 0,03 % от массы цемента (прирост прочности составляет 32 %), и дальнейшие исследования проводились с этим содержанием добавки. Полученные результаты согласуются с данными других исследователей: Е.М. Чернышовым, Г.С. Славчевой, О.В. Артамоновой, С.А. Лхасарановым, Л.А. Урхановой [27, 74, 84,

85, 88, 90, 104], в работах которых отмечено, что чрезмерно высокая дозировка, например, наноразмерных частиц кремнезема может привести к «отравлению» системы, значительному замедлению процессов гидратации и твердения. Это может объясняться большой реакционной способностью площади их поверхности, высокой химической активностью, что создает условия для химического связывания воды затворения кремнеземом в малорастворимые кристаллогидраты, и, соответственно, возможно возникновение дефицита воды для процессов гидратации минералов цемента. 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. Особенности фазовых превращений в цементной системе и изменение массы химически связанной воды в интервале температур от 20 до 1000°C определены дериватографическим анализом (ДТА). На рисунках 3.3 и 3.4 представлены сравнительные дериватограммы контрольного и модифицированного образцов цементного камня с кривыми ТГ и ДСК.

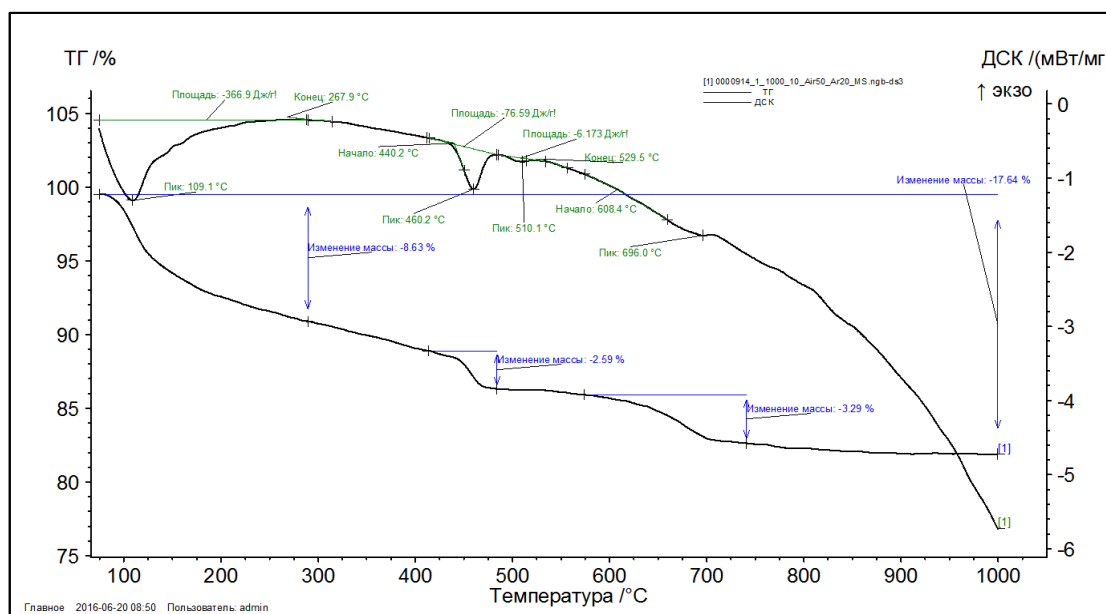


Рисунок 3.3. Дериватограмма контрольного образца цементного камня

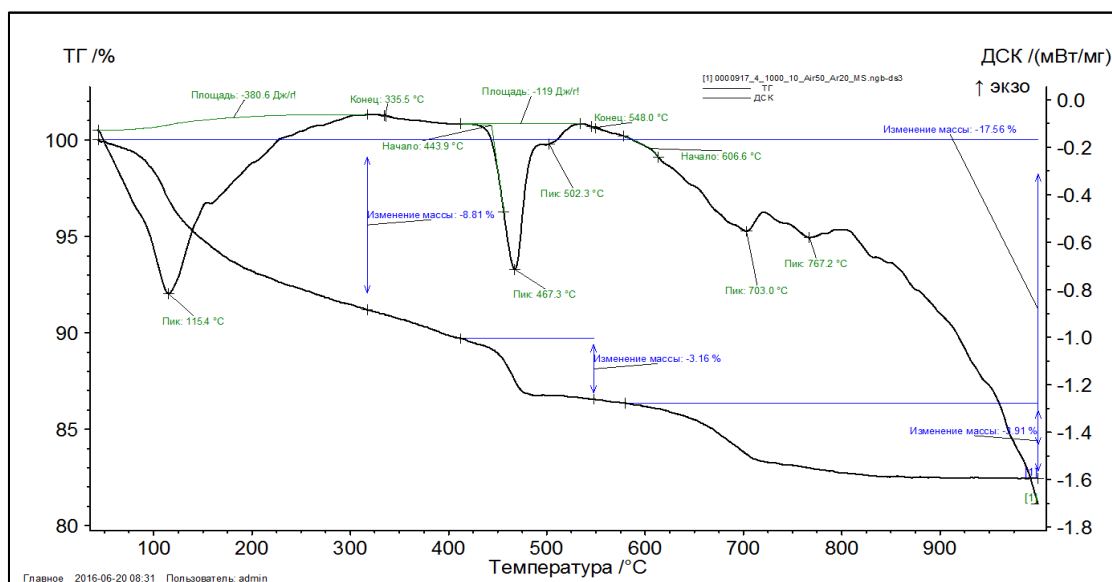


Рисунок 3.4. Дериватограмма образца цементного камня с добавкой Ts38

На дериватограмме (рисунок 3.3) контрольного образца цементного камня к 28 суткам твердения идентифицируется первый пик эндоэффекта при 109°C с потерей массы 8,63 % за счет удаления свободной и далее слабосвязанной воды, площадь пика 366 Дж/г; пик эндоэффекта при температуре 100-120°C соответствует дегидратации C_2SH_2 $C_2S_3H_2$; эндоэффект (пик 460°C) с потерей массы 2,59 % относится к дегидратации $CaOH_2$, гидросиликатов кальция типа $C_2SH(B)$, C_2SH_2 по данным [200], площадь пика 76,59 Дж/г; эндоэффект (пик 696°C) с потерей массы 3,29 %, связан с дегидратацией высокоосновных гидросиликатов кальция: тоберморитоподобных фаз, $C_2SH(C)$, C_2SH_2 и декарбонизацией $CaCO_3$.

В модифицированном образце цементного камня на дериватограмме наблюдаются смещение эндоэффектов в сторону более высоких температур, первый пик эндоэффекта – при 115°C, по данным [143, 200], предположительно может объясняться переходом слабосвязной воды в химически связанную. Увеличение площади пика до 380,6 Дж/г, по сравнению с контрольным образцом, свидетельствует об образовании большего количества наноструктурированных гидратных соединений. Эндоэффекты в интервале 440-490° с потерей массы 3,16 % отвечают за удаление воды, связанной за счет

частичной поверхностной гидратации исходного минерала [200, 143], а эндоэффекты при температуре 700-800°C с потерей в массе 3,91 % связаны с полной дегидратацией гидросиликата кальция типа CSH(I). Увеличение интенсивности и площади пиков свидетельствует об увеличении количества гидратных новообразований.

Сравнительный рентгенофазовый анализ продуктов гидратации контрольного цемента и цемента с Ts38 (рисунок 3.5) подтверждает образование новых кристаллических фаз в модифицированном цементном камне.

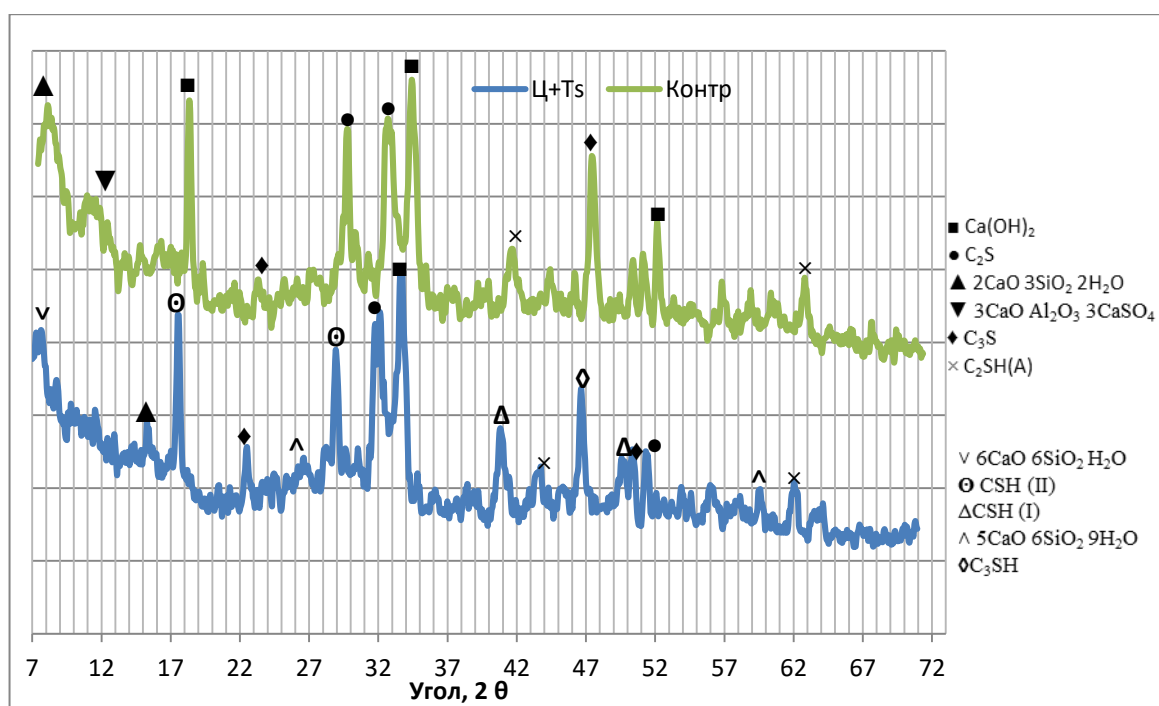


Рисунок 3.5. Рентгенограммы контрольного образца ЦК и ЦК с наномодификатором Ts38

Согласно данным рентгенофазового анализа, введение добавки Ts38 активизирует связывание гидроксида кальция, способствуя увеличению содержания низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H ($d/n=4,94; 2,92; 2,18; 2,06; 1,98; 1,82 \cdot 10^{-10}$ м), что, предположительно, приводит к повышению прочности цементного камня. Значительное уменьшение доли свободного гидроксида кальция подтверждается на дифрактограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n=4,9; 2,63; 1,79; 1,48 \cdot 10^{-10}$ м), что связано с реакциями гидратации клинкерных минералов цемента. Проведенные исследования по оценке влияния нано- SiO_2 с разным процентным соотношением и разной удельной поверхностью в цементной системе позволяют предположить химический механизм взаимодействия, который может быть реализован только при условии субстанционального соответствия состава частиц продуктам гидратации минералов цементов, так как с этим связано их непосредственное участие в химических реакциях образования новых фаз.

Таким образом, доказана эффективность модифицирования структуры цементного камня наноразмерными частицами диоксида кремния.

3.2 Исследование влияния комплексных (двухкомпонентных) добавок на свойства цементного камня

По мнению авторов Е.В. Королева, Ю.М. Баженова, Г.П. Сахарова, П.Г. Комохова, Л.А. Урхановой, В.Г. Батракова, Е.М. Чернышова [27, 67, 74, 83-85, 180, 182, 183] в настоящее время применение нанообъектов в области конструкционных и строительных материалов в полной мере не являются системными, так как до конца не решены вопросы обеспечения их стабильными физико-механическими характеристиками (за счет повышения реакционной способности) [112]. В работах [79, 113] приводятся результаты исследований, касающиеся знаний и понимания фундаментальных наноразмерных явлений для минеральных вяжущих веществ (например, структура и механические свойства цементного камня, основных фаз гидратации цемента, поверхностных явлений на границе раздела фаз в бетоне).

Известно, что цементобетон – один из самых распространенных строительных материалов, являющийся наноструктурным (обладающим наночастицами и нанопорами) многофазным композитным материалом, созревающим во времени. Он состоит из аморфной фазы, кристаллов размером от на-

но- до микрометра и связанной воды. Свойства бетона, как и его деструкционные процессы, существуют в многомасштабном диапазоне (от нано- до микро- и макроуровней), когда свойства материала на каждом уровне формируются на базе свойств предыдущей ячейки меньшего размера [114, 115, 35].

При производстве мелкозернистых бетонов одной из актуальных является проблема увеличенного расхода цемента по сравнению с крупнозернистым бетоном, что приводит к повышению водоцементного отношения и, как следствие, снижению морозостойкости и водонепроницаемости. В работах [114, 115, 35] приводятся данные о микро- и макронеоднородности структуры, наблюдаемой в контактной зоне цемента и заполнителя в бетоне (повышенное содержание пор, трещин в структуре цементного камня). Таким образом, вопросы формирования плотной и однородной структуры бетона остаются значимыми.

Формирование плотной и прочной упаковки компонентов в структуре мелкозернистого бетона может достигаться путем выстраивания его структуры «снизу вверх» с учетом принципа полидисперсного соответствия [114], что предполагает введение в цементную систему частиц, меньших по размеру, чем вяжущее, и крупнее, чем наночастицы. Результаты предварительных исследований показали возможность применения для получения комплексных добавок в мелкозернистые бетоны разных по составу, дисперсности и химической активности по отношению к продуктам гидратации цемента веществ, а их возможное влияние на свойства цементных систем представлено на рисунке 3.1. В работе была принята физическая модель формирования структуры цементного камня (рисунок 3.6), в которой предложенные в качестве компонентов комплексной добавки вещества отличаются не только по химическому составу, но и по удельной поверхности и размерам частиц: нано-SiO₂ – 38 м²/г, микрокремнезем – 20 м²/г, микрокальцит – 0,25 м²/г, МТ-600 – 0,6 м²/г. Различные значения размеров дисперсных частиц и их удельных поверхностей предполагают возможность встраивания нанодисперсных

частиц в пустоты микродисперсных частиц и цемента, что обеспечивает повышение плотности их упаковки, формирование микрообъемов структур твердения в поле энергетического влияния отдельных наночастиц и образование более организованных структур, таких как системы кристаллитов из гидратных фаз.

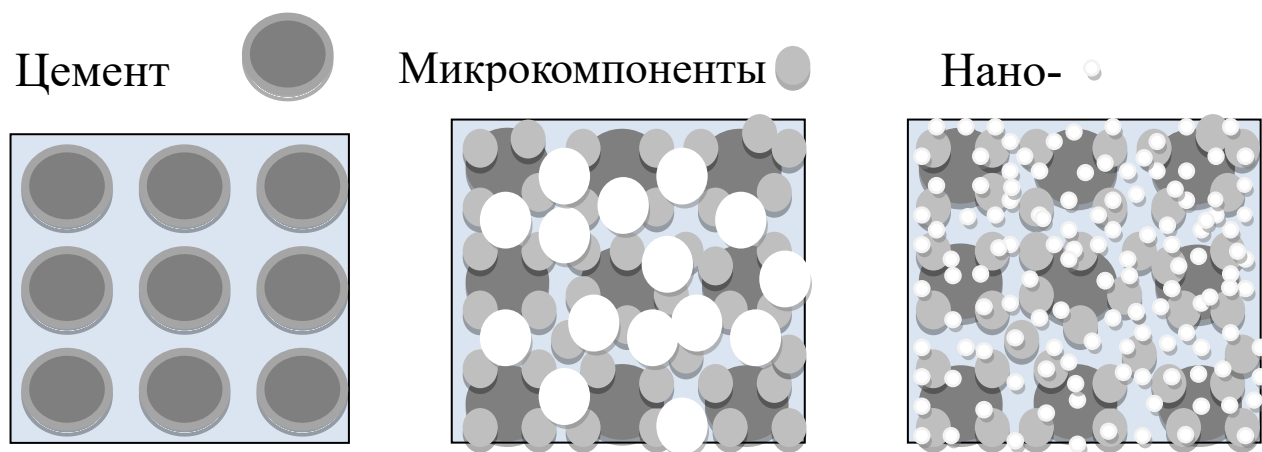


Рисунок 3.6. Модель формирования структуры цементного камня

Известны работы, посвященные исследованию влияния микрокремнезема (МК) на свойства цементных композиций [68, 75, 86, 87], основная цель введения которого заключается в возможности снижения содержания в цементном камне портландита. Совместное действие добавки микрокремнезема и более химически и энергетически активного нано-SiO₂ позволяет прогнозировать возможность получения цементного камня с высокими прочностными характеристиками при гораздо меньшем расходе добавки. В работе В.А. Лотова методом дифференциальной микрокалориметрии [201] установлено, что добавка микрокремнезема приводит к повышенному тепловыделению при твердении цементного теста, которое имеет периодический характер. Тепловыделение твердеющего цементного теста следует рассматривать как термодинамический процесс гидратации.

Для исследования эффективности совместного влияния комплексной добавки (микрокремнезем + Ts38) на прочностные характеристики цементного камня изготавливались образцы – кубики размером 20*20*20 мм из це-

ментного теста нормальной густоты. Для каждого состава готовились не менее 20 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов на каждый срок твердения, коэффициент вариации не более 5 %. Содержание добавки нано-SiO₂ составляло 0,03 % от массы цемента, микрокремнезем – от 2,5 % до 10 %, с шагом 2,5 %, комплексная добавка перемешивалась с сухими составляющими смеси, что согласуется с результатами, полученными для 2 способа введения в смесь добавки-наномодификатора Ts38.

Образцы после формования твердели в нормальных условиях ($T = 18–20^{\circ}\text{C}$, $W = 90–100\%$). Прочность образцов оценивалась на 28 суток твердения. На рисунке 3.7 представлены данные прочностных характеристик модифицированного цементного камня. На рисунке 3.8 приведены данные зависимости водопотребности цементного теста от содержания комплексной добавки. В таблице 3.2 представлены данные по срокам схватывания цементного теста с разрабатываемыми добавками. Анализ данных представленных на рисунке 3.7 показывает, что большее значение прочности (90–106 МПа) цементного камня достигается при введении наномодифицирующей добавки Ts38 совместно с микрокремнеземом, что подтверждает достоверность проведенных ранее исследований.

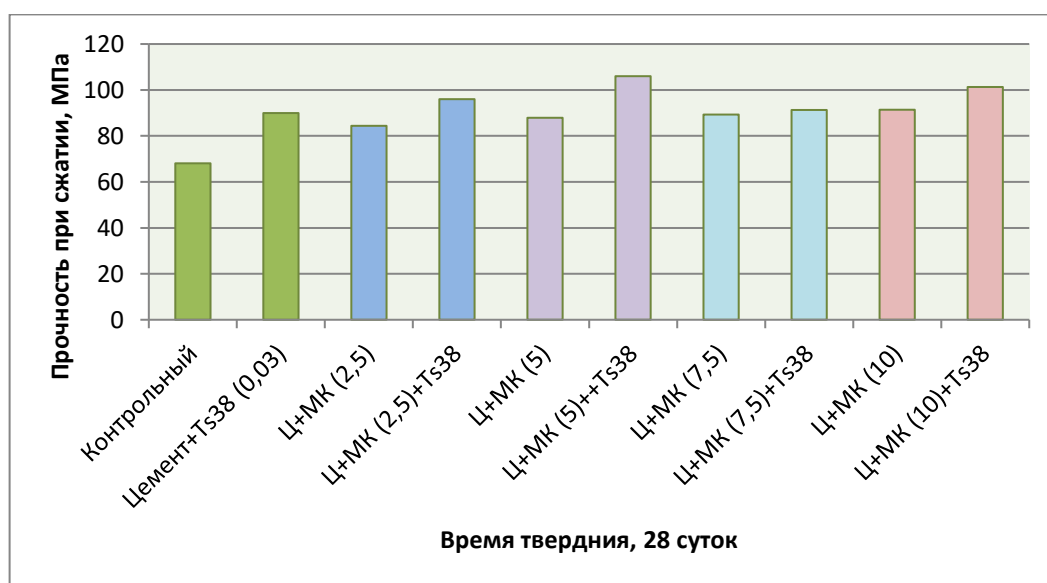


Рисунок 3.7. Прочностные характеристики цементного камня с добавками

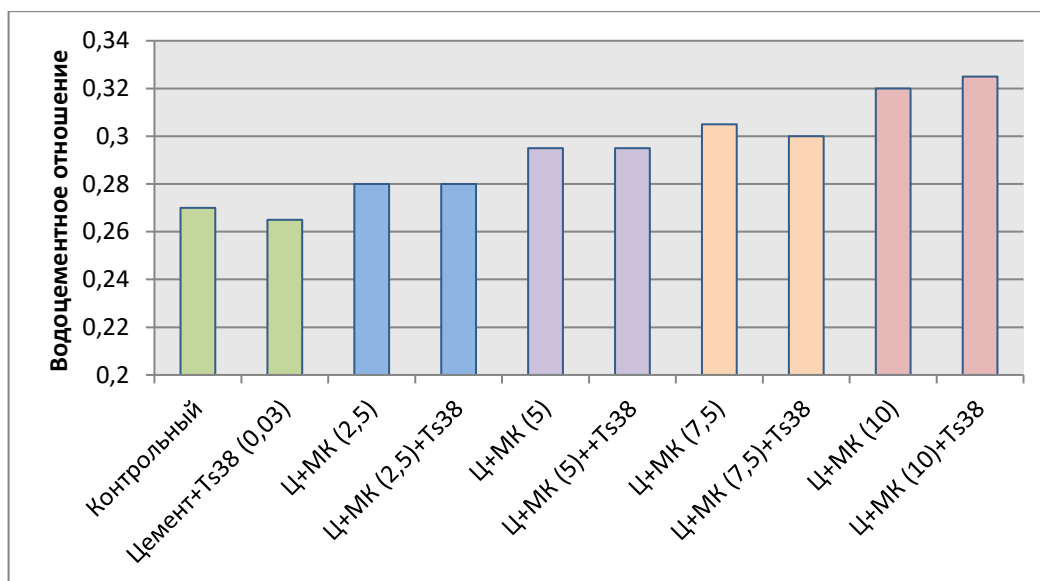


Рисунок 3.8. Водопотребность цементного теста с добавками

Введение в портландцемент комплексной добавки микрокремнезема в количестве 2,5 %, совместно с 0,03 % наномодификатора повышает прочность цементного камня до 40,9 % по сравнению с контрольными образцами. С увеличением количества МК в цементной системе пропорционально увеличивается и прочность цементного камня. Введение комплексной добавки, состоящей из 5 % МК и 0,03 % Ts38, повышает прочность цементного камня до 55,6 %; 7,5 % МК и 0,03 % Ts38 повышает прочность цементного камня до 34 %; 10 % МК и 0,03 % Ts38 повышает прочность цементного камня до 48,7 % по сравнению с контрольными образцами. Водопотребность исследуемых составов повышается с 0,27 до 0,31, при этом пластичность теста визуально увеличивается, то есть двухкомпонентная комплексная добавка 0,03 % Ts38+5 % МК является результативной.

По данным таблицы 3.2, введение добавки микрокремнезема совместно с нано-SiO₂ ускоряет сроки схватывания цементного теста, как начальные, так и конечные. Это может быть связано с ускорением процессов гидратации цементного теста в ранние сроки в присутствии активного SiO₂. По совокупности полученных данных физико-механических испытаний цементного те-

ста и камня показали, что наиболее эффективным составом для комплексной добавки является состав 0,03 % Ts38 + 5 % МК.

Таблица 3.2. Сроки схватывания цементного теста

Состав	Сроки схватывания, мин	
	Начало	Конец
Контрольный	180	240
Ц+МК 2,5 %	170	230
Ц+ МК (2,5 %)+Ts38 (0,03 %)	165	230
Ц+МК 5 %	160	210
Ц+ МК (5 %)+Ts38 (0,03 %)	140	210
Ц+МК 7,5 %	150	225
Ц+ МК (7,5 %)+Ts38 (0,03 %)	145	210
Ц+МК 10 %	150	220
Ц+ МК (10 %)+Ts38 (0,03 %)	140	215

Предложенный способ модифицирования цемента доказывает его эффективность по отношению к контрольному составу и подтверждает гипотезу рациональности применения добавок, близких по химическому составу продуктам гидратации цементного камня, а также подтверждает возможность выстраивания структуры цементного камня по принципу «снизу вверх». Основное условие при выборе добавок заключается в том, что каждый последующий компонент добавки улучшает свойства предыдущего, а их совместное действие оказывает синергетический эффект на свойства цементного камня.

Для оценки возможных фазовых изменений, происходящих в цементной системе, в интервале температур от 20 до 1000°C проведен дериватографический анализ (ДТА). На рисунках 3.9 и 3.10 представлены дериватограммы контрольного и модифицированных образцов цементного камня с кривыми ТГ и ДСК.

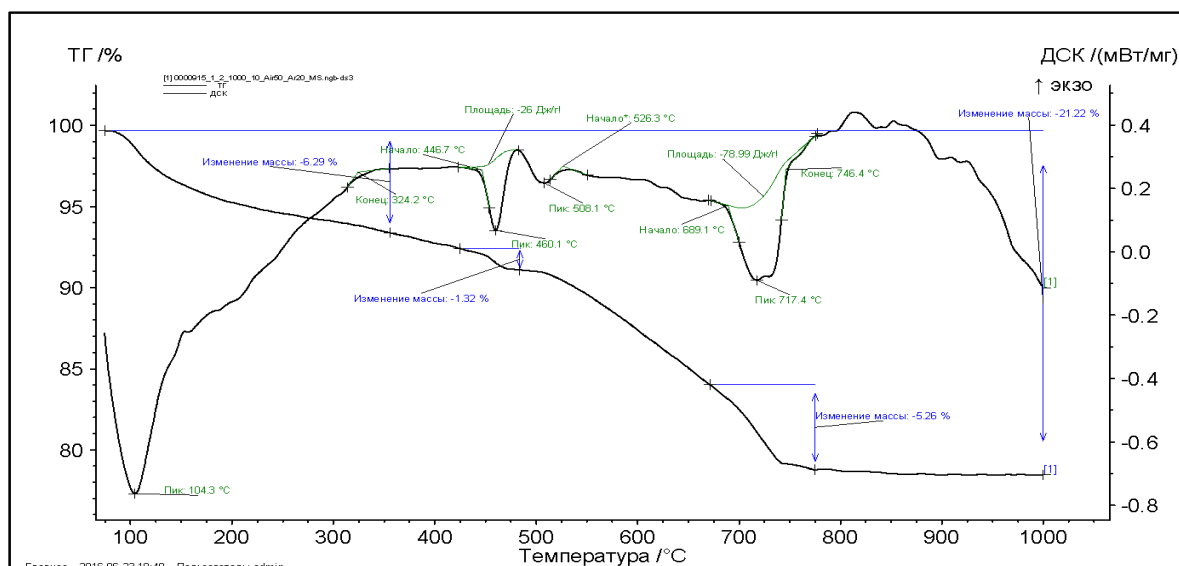


Рисунок 3.9. Дериватограмма образца цементного камня с МК (5 %)

На дериватограмме (рисунок 3.9) цементного камня, модифицированного добавкой МК (5 %), к 28 суткам твердения идентифицируются эндоэффекты при 97-104° с потерей массы 6,29 % за счет удаления слабосвязанной воды, эндоэффект при 460° с потерей массы 1,32 % относится к разложению гидросиликата кальция C_2SH_2 $C_2S_3H_2$ по данным [143, 200]. Эндоэффект при 689° с потерей массы 5,26 %, предположительно, связан с дегидратацией гидросиликатов кальция, что подтверждается данными [202].

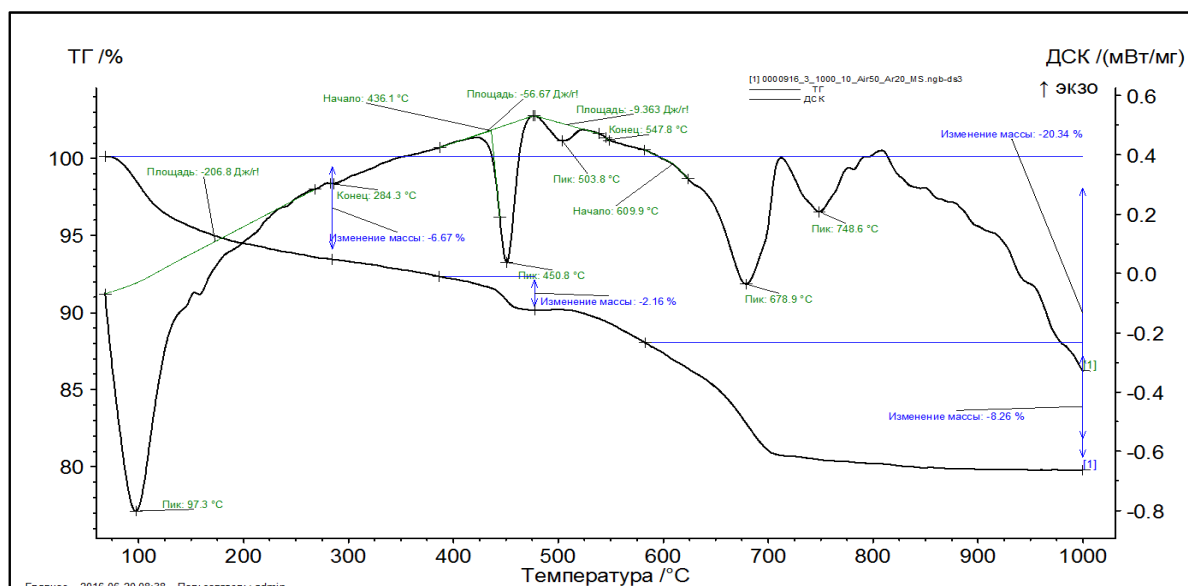


Рисунок 3.10. Дериватограмма образца цементного камня с МК и добавкой Ts38

Методом ТГ и ДСК установлено, что модифицированный комплексной модифицирующей добавкой (МК и Ts38) цементный камень (рисунок 3.10) содержит меньшее количество портландита. Площадь пика эндозффекта 206,8 Дж/г по сравнению с контрольным образцом (366 Дж/г), о чем свидетельствуют и другие эндозффекты, соответствующие дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре 450°C и диссоциации кальцита при 730-790°C, образовавшегося в результате частичной карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и образованию низкоосновных гидросиликатов кальция (типа тоберморит, ксонотлит), по данным [202]. На всех дериватограммах есть эндозффекты в интервале 466-495°C, но потери в массе у всех образцов различные: 2,59 % у контрольного; 1,32 % – с добавкой микрокремнезема и 2,16 % с комплексной добавкой (5 % МК и 0,03 % Ts38). Разные значения по потере в массе в образцах (рисунок 3.9 и 3.10) могут свидетельствовать о более высокой степени связывания портландита в модифицированных образцах по сравнению с контрольными, разной степенью стабильности температуры разложения, образующимися низкоосновными гидросиликатами кальция.

Согласно данным РФА (Рисунки 3.11-3.12) раздельное введение добавки микрокремнезема и нанодиоксида кремния в разной степени влияет на содержание портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n=4,91$; 2,63; $1,79 \cdot 10^{-10}$ м). С введением кремнеземистых добавок интенсивность дифракционных линий портландита заметно уменьшается за счет высокой пуццолановой активности микрокремнезема. Раздельное введение кремнеземистых добавок разной дисперсности хотя и стимулирует образование дополнительных гидратных новообразований, таких как $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}$ ($d/n=2,09$; 1,82; $1,76 \cdot 10^{-10}$ м), CSH(B) ($d/n=3,02$; 2,8; $1,83 \cdot 10^{-10}$ м), $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ($d/n=1,92$; 1,87; $1,69 \cdot 10^{-10}$ м) $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_3$ ($d/n=2,74$; 2,35; $1,92 \cdot 10^{-10}$ м), но при их совместном действии количество новообразований в цементном камне увеличивается, что, вероятно, и приводит к повышению прочности цементного камня.

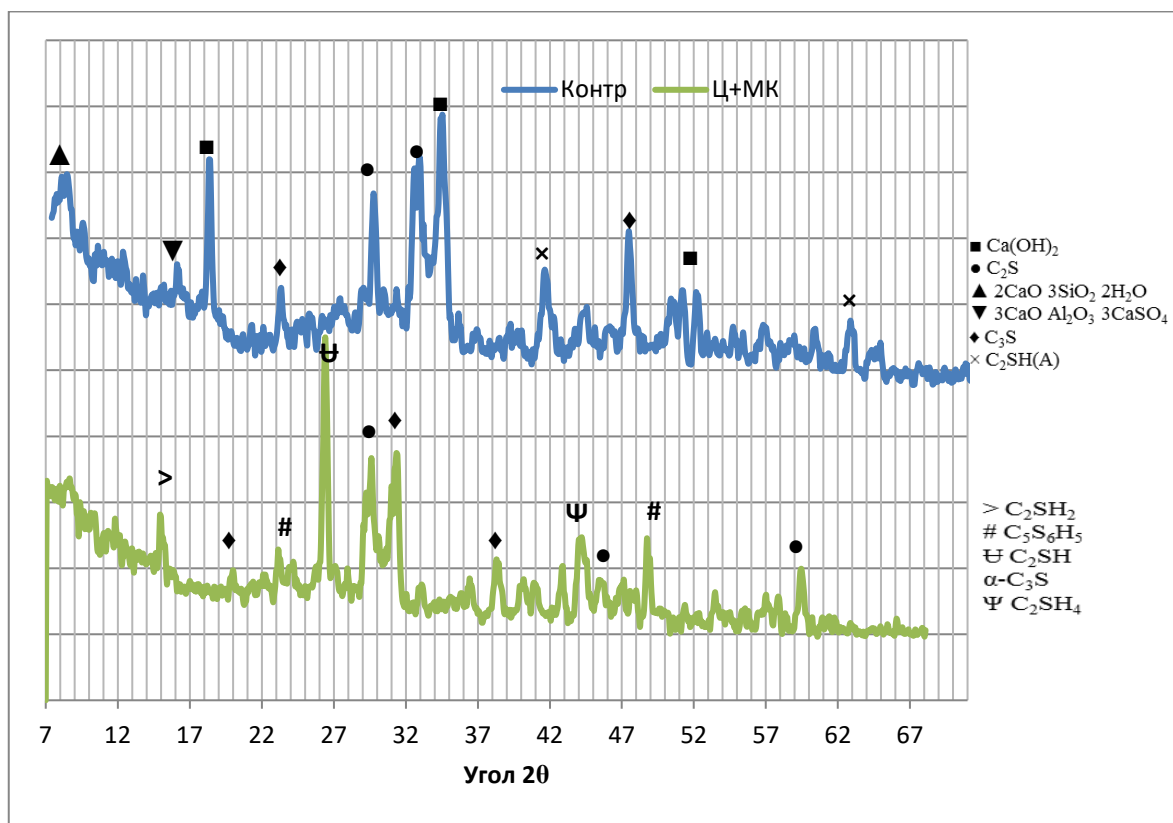


Рисунок 3.11. Рентгенограмма цементного камня с добавкой микрокремнезема

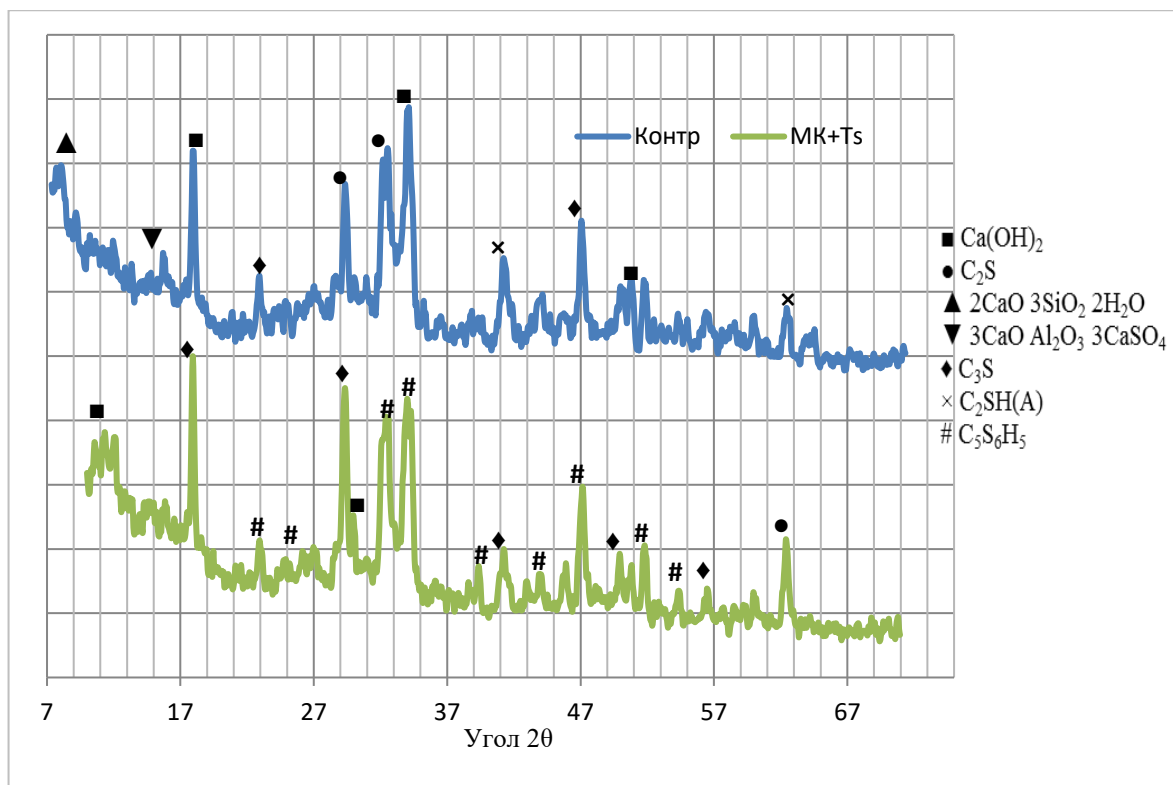


Рисунок 3.12. Рентгенограмма цементного камня с комплексной добавкой

С введением комплексной добавки на основе нано-SiO₂ и микрокремнезема в гидратированном цементе идентифицируются дополнительные пики низкоосновных гидросиликатов кальция, сходных по структуре с афвиллитом C₃S₂H₃ ($d/n=1,924 \cdot 10^{-10}$ м). Кроме того, в модифицированном цементном камне появляются пики тоберморитоподобных соединений C₅S₆H₅ ($d/n=3,02$; $3,34$; $2,61 \cdot 10^{-10}$ м), а также соединений, сходных по структуре с минералом гиrolитовой группы трускоттитом C₆S₁₀H₃ ($d/n=1,762 \cdot 10^{-10}$ м). Значительное уменьшение содержания свободного гидроксида кальция в модифицированном цементном камне предотвращает процессы коррозии затвердевшего бетона. Особенности формирования структуры цементного камня с комплексной добавкой МК + Ts38 подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями (рисунки 3.13, 3.14, 3.15).

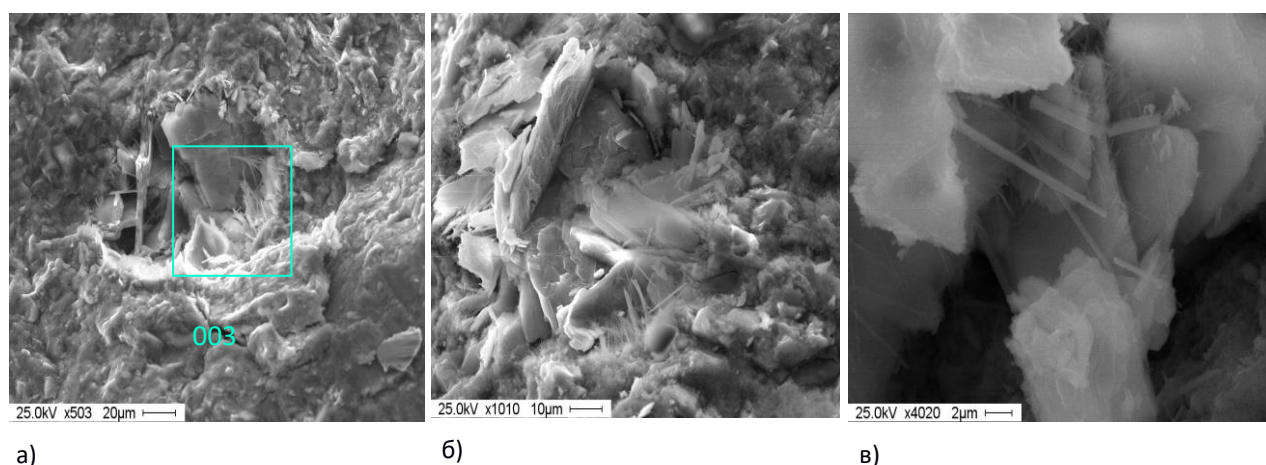


Рисунок 3.13. Электронно-микроскопический снимок контрольного цементного камня: а) x500; б) x1000; в) x4000

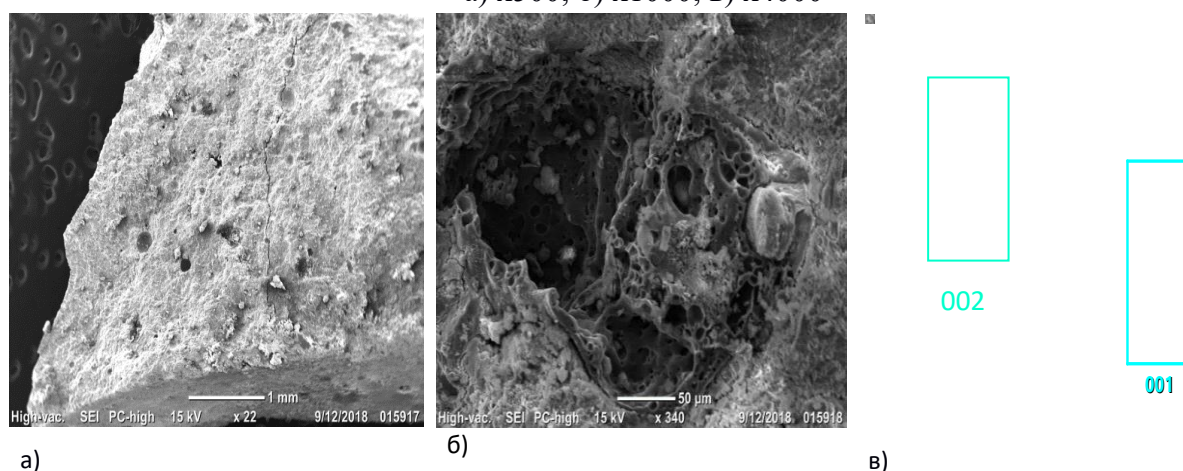


Рисунок 3.14. Электронно-микроскопический снимок порового пространства цементного камня, модифицированного МК+Ts38: а) x500; б) x1000; в) x4000

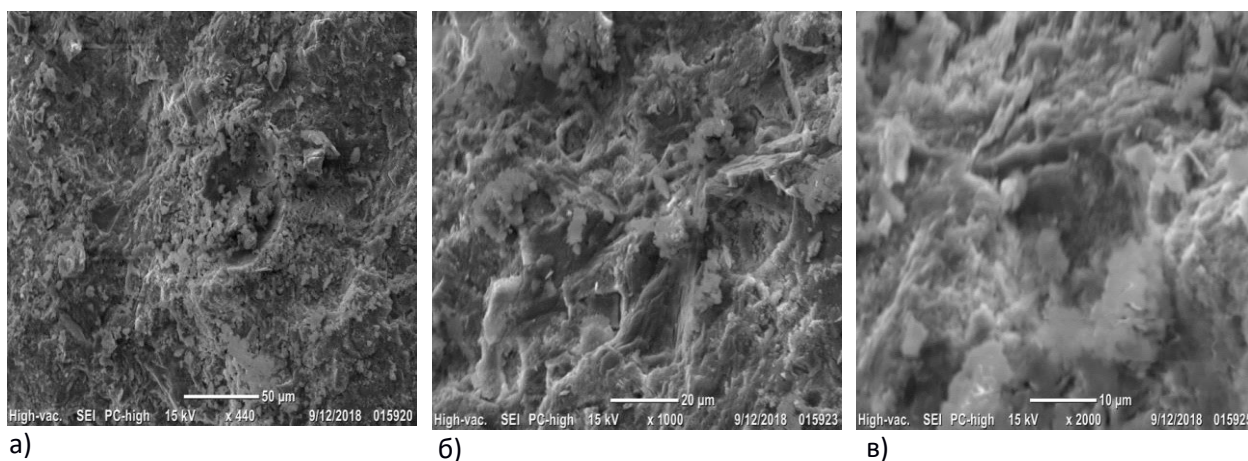


Рисунок 3.15. Электронно-микроскопический снимок цементного камня, модифицированного МК+Ts38, на поверхности скола: а) x500; б) x1000; в) x2000

У контрольного образца цементного камня (рисунок 3.13) наблюдается неоднородность структуры, большой объем открытых пор, в некоторых местах наблюдаются иглоподобные образования, характерные для этtringита. В модифицированных комплексной добавкой образцах (рисунок 3.14), в пространстве пор, идентифицируется гель CSH, обеспечивающий высокие показатели прочности цементного камня. Структура модифицированного цементного камня (рисунок 3.15) характерна для низкоосновных гидросиликатов кальция разной основности и степени закристаллизованности, что также подтверждает рентгеноструктурный анализ модифицированных образцов. На всей поверхности преобладает однородная плотная структура с включениями пластинчатых гидросиликатов.

Для подтверждения полученных результатов электронно-микроскопического анализа в таблице 3.3 приведен количественный оксидный состав образца цементного камня с добавкой МК+ нано-SiO₂ в двух точках – 001 и 002 (рисунок 3.14), в точке 003 (рисунок 3.13).

Анализ данных, представленных в таблице 3.3, подтверждает результаты рентгенофазового анализа. В модифицированных образцах цементного камня в большей степени идентифицируются SiO₂ в количестве от 22 до 26 % и CaO от 55 до 59 %, соотношение CaO/SiO₂ = 2,5.

Таблица 3.3. Количественный (оксидный) анализ электронно-микроскопических исследований

Компонент	Масса, %
001	
MgO	0,13
Al ₂ O ₃	11,06
SiO ₂	26,29
K ₂ O	1,74
Fe ₂ O ₃	5,01
CaO	55,77
002	
MgO	0,12
Al ₂ O ₃	12,59
SiO ₂	22,90
K ₂ O	1,87
Fe ₂ O ₃	3,32
CaO	59,19
003	
CaO	54,25
SiO ₂	13,53
Al ₂ O ₃	0,80

У контрольного образца идентифицируются CaO в количестве 54,25 %, что может быть связано с содержанием в цементном камне большего количества портландита, соотношение CaO/SiO₂ составляет 4,15. Таким образом, установлено, что введение в цементную систему комплексной двухкомпонентной добавки, состоящей из МК (5 %) и Ts38, позволяет обеспечить повышение прочности цементного камня до 55 %. В то же время данные, приведенные на графике (рисунок 3.8) показывают повышение водопотребности цементного теста, что снижает эффективность ее действия и может привести к снижению морозостойкости, водонепроницаемости и плотности бетона.

В связи с этим становится актуальной необходимость дополнительного введения компонентов добавки, регулирующей водопотребность цементного теста и при этом не ухудшающей другие характеристики. Таким компонентом, согласно принятой модели (рисунок 3.2), обоснованно может быть принята разработанная в ТГАСУ добавка термомодифицированного торфа – МТ-600, обладающая по своей природе гидрофобно-гидрофильными свойствами.

Ранее в работах [31, 34, 203] были представлены результаты исследований по способу получения модифицирующей добавки на основе термоактивации торфа, показано, что введение добавки МТ-600 повышает прочность цементного камня, цементно-песчаного раствора, увеличивает водоудерживающую способность и водонепроницаемость строительных смесей. Добавка МТ-600 состоит преимущественно из минеральных (CaO , SiO_2) и органоминеральных компонентов и является по своему составу гидрофильно-гидрофобной. Ее введение в бетонную смесь позволяет снизить возможность попадания воды в поры цементного камня и бетона. Результаты анализа распределения частиц МТ-600 по размерам (таблица 3.4) свидетельствуют, что добавка термо-модифицированного торфа обладает достаточно узким распределением частиц по размерам [31].

Таблица 3.4. Параметры распределения частиц по размерам для модифицирующей добавки МТ-600

Параметр	Размер, μm
D 10	9,0738
D 25	15,172
D 50	26,9799
D 75	58,953
D 90	92,9626
Средний линейный диаметр частиц	42,70699

На основании представленных данных установлено, что средний размер частиц торфяной добавки составляет (42 ± 3) мкм. Ю.М. Баженов в своей работе [30] показал, что минеральные добавки, в зависимости от дисперсности, можно разделить на «разбавители» и «уплотнители» цемента. Добавки, размер частиц которых примерно в 100 раз меньше зерен цемента, считаются «уплотнителями», они заполняют пустоты между частицами вяжущего, обеспечивая более плотную упаковку частиц. Кроме того, эффективность уплотняющих добавок обусловлена образованием дополнительных центров

кристаллизации и высокой поверхностной энергии, что способствует ускорению твердения и повышению прочности цементного камня [123, 31]. В добавке МТ-600 присутствуют частицы, имеющие размер (от 9 до 92 нм), следовательно, они могут выступать в роли и «разбавителей» и «уплотнителей».

Состав предлагаемой комплексной добавки обоснован структурно-химическим сродством их отдельных компонентов друг с другом и с цементной матрицей, а количественное соотношение – площадью удельных поверхностей исходных компонентов: МТ-600 – $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$, нано- SiO_2 – $38 \text{ м}^2/\text{г}$, цемента – $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$. При формировании структуры цементного камня высокодисперсный Ts38 адсорбируется на поверхности цемента, а МТ-600 – на отдельных участках как цемента, так и нанокремнезема, учитывая, что МТ-600 содержит как нано-, так и микрочастицы. В ранее опубликованных работах [123, 31] показано, что добавка МТ-600 при введении ее в растворные смеси обеспечивает повышение прочности на сжатие цементного камня до 49 %, растворных смесей до 23 %, а при изгибе до 20 % при оптимальном содержании добавки 0,5 % от массы цемента, что связано с формированием дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция и обусловлено связыванием СаО функциональными группами минерал-органических комплексов, присутствующих в добавке МТ-600. Можно предположить, что совместное влияние нанодисперсного SiO_2 , и МТ-600 на формирование структуры и свойств цементного камня позволит, с одной стороны, заполнить микропоры в цементном камне, а с другой – увеличить степень гидратации портландцемента, снизить его водопотребность.

Для исследования влияния предложенной комплексной добавки на свойства цементного камня готовились образцы-кубики $20*20*20 \text{ мм}$ из цементного теста нормальной густоты, модифицированного разработанной комплексной добавкой, состоящей из МТ-600 (0,5 %) и Ts38 (0,03 %) от массы цемента. Оптимальное процентное соотношение добавки МТ-600 определялось в работах ранее [31], и было установлено в количестве 0,5 % от массы

цемента. Для сравнения полученных ранее результатов были подготовлены образцы цементного камня с добавками Ts38 и с МТ-600. Из каждого состава готовилось не менее 20 образцов (по пять для каждого срока твердения). Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение, коэффициент вариации не более 5 %. На рисунке 3.18 представлены результаты по водопотребности цементного теста с исследуемыми добавками. В таблице 3.5 представлены результаты определения сроков схватывания цементного теста с добавками.

Таблица 3.5. Сроки схватывания цементного теста с добавками

Состав	Сроки схватывания, мин	
	Начало	Конец
Контрольный	180	240
Ц+МТ-600	170	235
Ц+МТ-600+Ts38	165	220

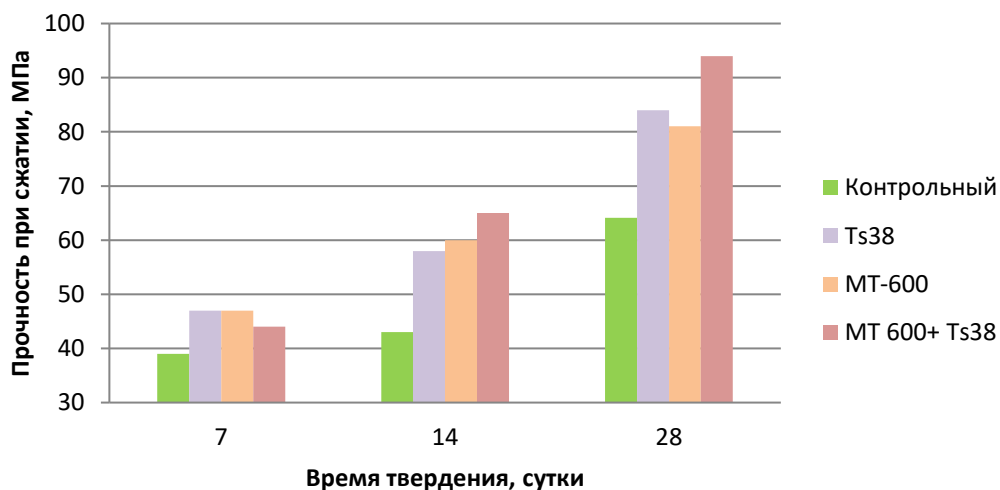


Рисунок 3.16. Влияние комплексной добавки МТ-600 и Ts38 на прочность цементного камня при сжатии

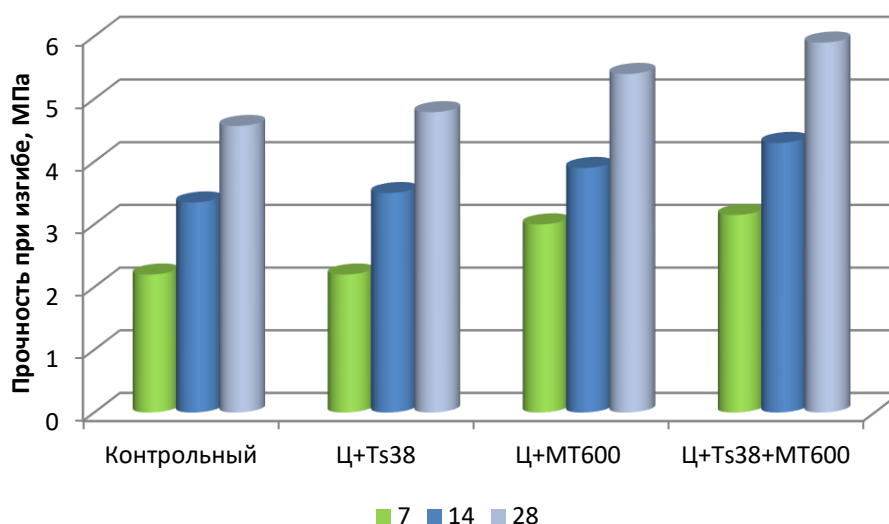


Рисунок 3.17. Влияние комплексной добавки MT-600 и Ts38 на прочность цементного камня при изгибе

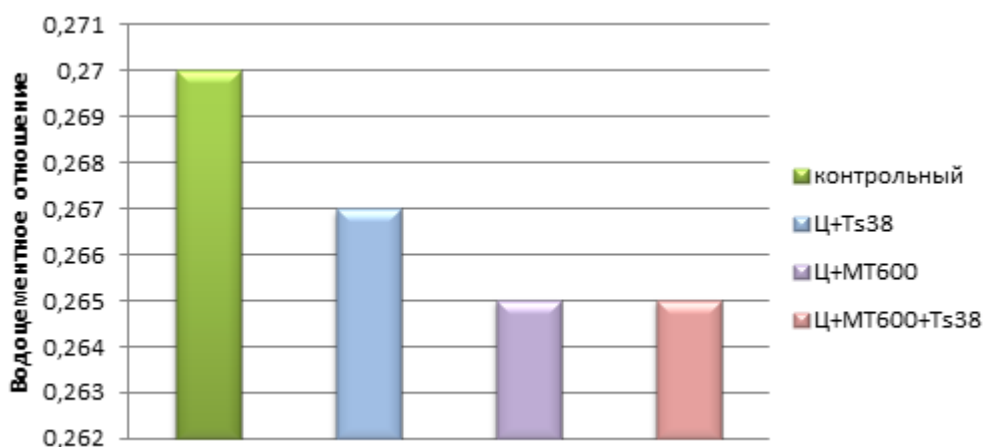


Рисунок 3.18. Водопотребность цементного теста при введении добавок

Анализ результатов, представленных на рисунках 3.16 и 3.17, позволяет сделать вывод об эффективности разработанной комплексной добавки, состоящей из MT-600 (0,5 %) и Ts38 (0,03 %) по критерию повышения прочности цементного камня на сжатие и изгиб. Его прочность на сжатии в ранние сроки твердения (до 7 суток) выше контрольного на 12,8 %, это значение хотя и ниже, чем у цементного камня с отдельными компонентами добавки (до 20 %), но в 28 суток прочность цементного камня с комплексной двухкомпонентной добавкой повышается до 46,6 % по сравнению с контрольными образцами, а с отдельными компонентами добавками – на 31-34 %. Проч-

ность при изгибе модифицированных комплексной добавкой образцов существенно повышается как в ранние сроки твердения (до 43,2 %), так и в поздние сроки твердения до 29 %, что связано не только с волокнистой структурой добавки МТ-600, но и с синергическим действием компонентов нано-SiO₂ с МТ-600. На Рисунке 3.18 представлены характеристики водопотребности при введении комплексной добавки (МТ-600 и Ts38). Величина В/Ц снижается на 2 % по сравнению с контрольными образцами. По данным таблицы 3.5 комплексная добавка незначительно снижает сроки схватывания цементного теста с исследуемыми добавками: на 15 минут начало схватывания и на 20 минут конец (с комплексной добавкой), что может быть связано с увеличением степени гидратации портландцемента.

Согласно данным ДТА (Таблица 3.6) у образца цементного камня с добавкой МТ-600 наблюдается два пика эндоэффектов. Первый эндоэффект при 123°C связан с удалением слабосвязанной воды и с потерей в массе 5,1 %. Второй эндоэффект при 480°C с потерей в массе 1,25 % связан с процессами разложения минеральных составляющих торфа и гидросиликатов кальция типа C₃AH₆, C₂SH₂, согласно данным [200, 143].

Таблица 3.6. Сравнительные данные термографического анализа образцов цементного камня

Состав	Эндоэффект 1	Эндоэффект 2	Эндоэффект 3
Ц+ МТ-600	123,2°C с потерей в массе 5,1 %	480°C с потерей в массе 1,25 %,	-
Ц+ (МТ-600+Ts38)	100°C с потерей в массе 7,41 %	448°C с потерей в массе 2,90 %	667°C с потерей в массе 3,24 %

У образца цементного камня с комплексной добавкой МТ-600 и нано-SiO₂ к 28 суткам твердения фиксируется эндоэффект при 100°C, что связано с удалением слабосвязанной воды, при потере в массе 7,41 %. Также эндоэффекты наблюдаются при 448°C, с потерей в массе 2,90 %, площадь пика 139

Дж/г, что соответствует дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и эндоэффект при 667°C , соответствующий разложению гидросиликатов кальция C_2SH_2 , с декарбонизацией CaCO_3 согласно данным [200, 143] и с потерей массы в 3,24 %, площадь пика 63,3 Дж/г, что свидетельствует о более высокой степени закристаллизованности цементной матрицы CSH-фазами.

С введением добавок на основе термически обработанного торфа в гидратированном цементе на рентгенограмме (рисунок 3.19) идентифицируются дополнительные пики низкоосновных гидросиликатов кальция, сходных по структуре с афвиллитом $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ($d/n = 1,924; 2,44 \cdot 10^{-10}\text{м}$), фошагитом $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}$ ($d/n = 1,82; 1,55 \cdot 10^{-10}\text{м}$).

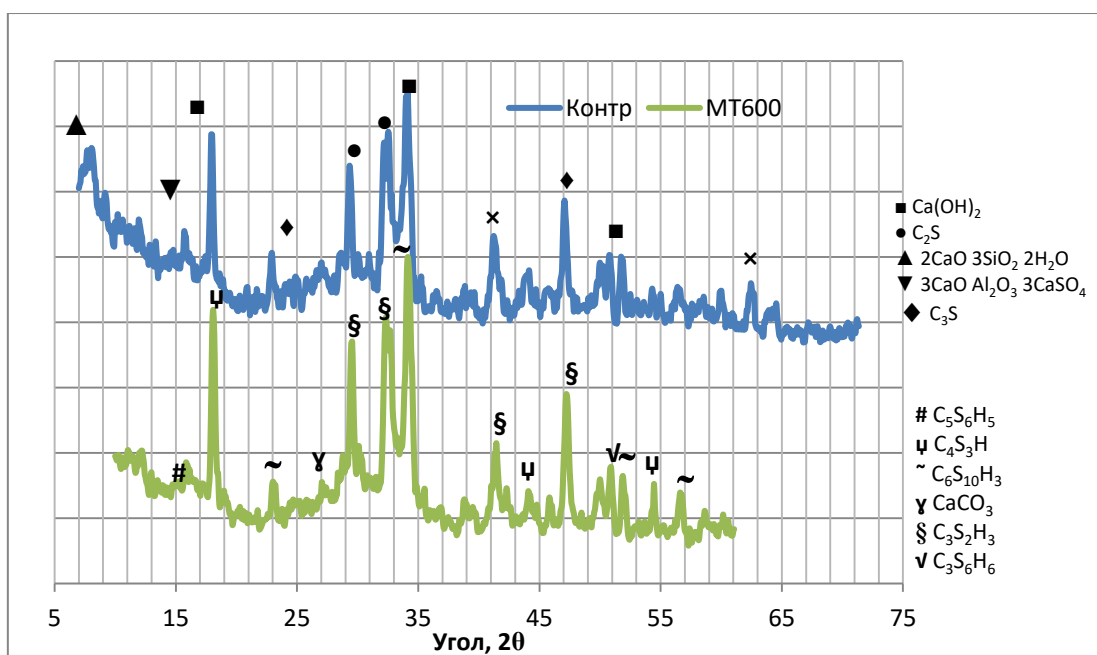


Рисунок 3.19. Рентгенограмма цементного камня с добавкой MT-600

Кроме того, в модифицированном цементном камне появляются пики тоберморитоподобных соединений $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ ($d/n = 5,6; 1,83 \cdot 10^{-10}\text{м}$), а также соединений, сходных по структуре с минералом гиролитовой группы трускоттитом $\text{C}_6\text{S}_{10}\text{H}_3$ ($d/n = 3,8; 2,63; 1,921; 1,762; 1,557 \cdot 10^{-10}\text{м}$).

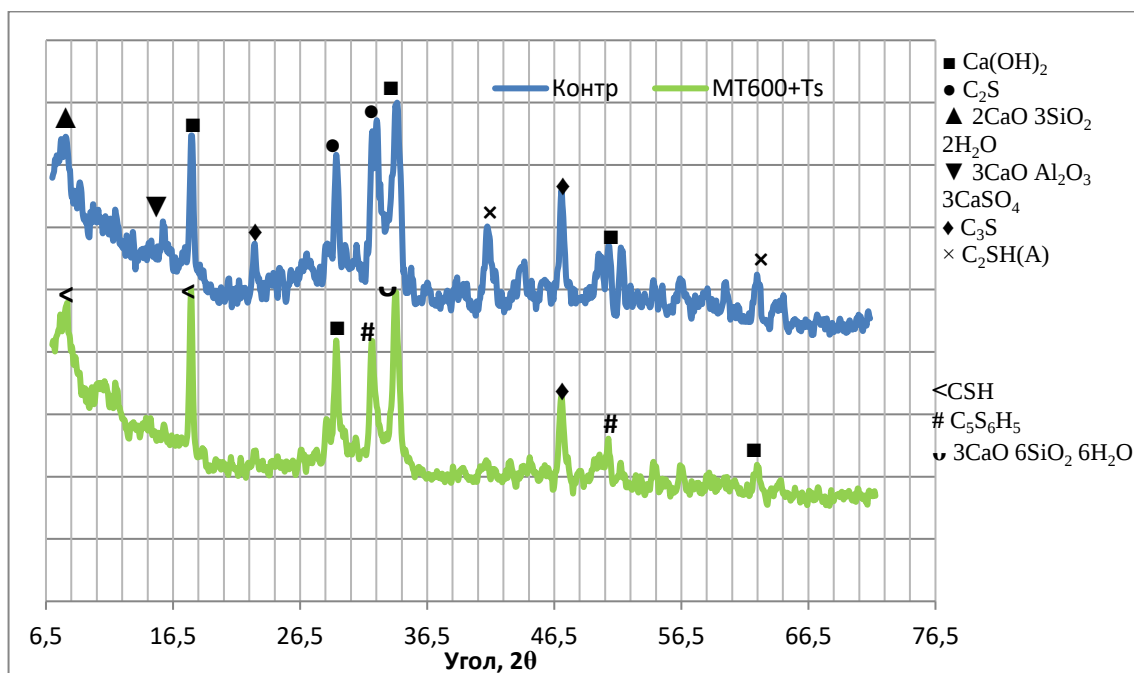


Рисунок 3.20. Рентгенограмма цементного камня с комплексной добавкой МТ-600 и Ts38

Рентгенофазовый анализ продуктов гидратации цементного камня, модифицированного добавкой на основе МТ-600 и Ts38 (рисунок 3.20) подтверждает образование новых кристаллических фаз в цементном камне. Согласно данным РФА, введение добавки МТ-600 и Ts38 активизирует связывание гидроксида кальция, образуя дополнительно низкоосновные гидросиликаты кальция типа С-S-H ($d/n=7,4; 4,94 \cdot 10^{-10}$ м), что, вероятно, и обеспечивает повышение прочности цементного камня. Значительное уменьшение доли свободного гидроксида кальция, что зафиксировано при снижении интенсивности или смещении пиков, подтверждается на дифрактограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n=3,11 \cdot 10^{-10}$ м), также влияет на прочностные характеристики затвердевшего цементного камня. В модифицированном цементном камне также идентифицируются дополнительные пики гидросиликатов кальция, таких как тоберморит и ему подобные ($d/n=3,04; 2,77; 2,62; 1,62 \cdot 10^{-10}$ м). Добавка МТ-600 имеет в своем составе органоминеральные компоненты, которые при взаимодействии с продуктами гидратации цемента образуют гидросиликаты различного типа, а присутствие в добавке Ts38, да-

же в малых концентрациях, активизирует процессы структурообразования в цементном камне, происходящие на наноуровне. Сравнительные данные электронно-микроскопического анализа структуры ЦК представлены на рисунках 3.21 и 3.22.

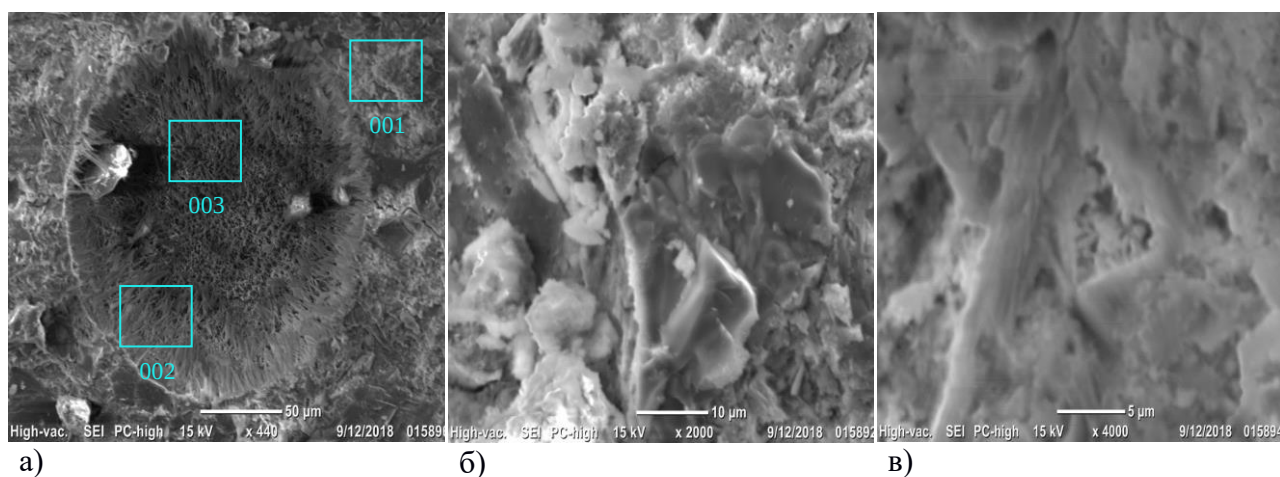


Рисунок 3.21. Электронно-микроскопический снимок цементного камня, модифицированного комплексной добавкой МТ-600 и нано-SiO₂ порового пространства. Увеличение: а) х440; б) х2000; в); г) х4000

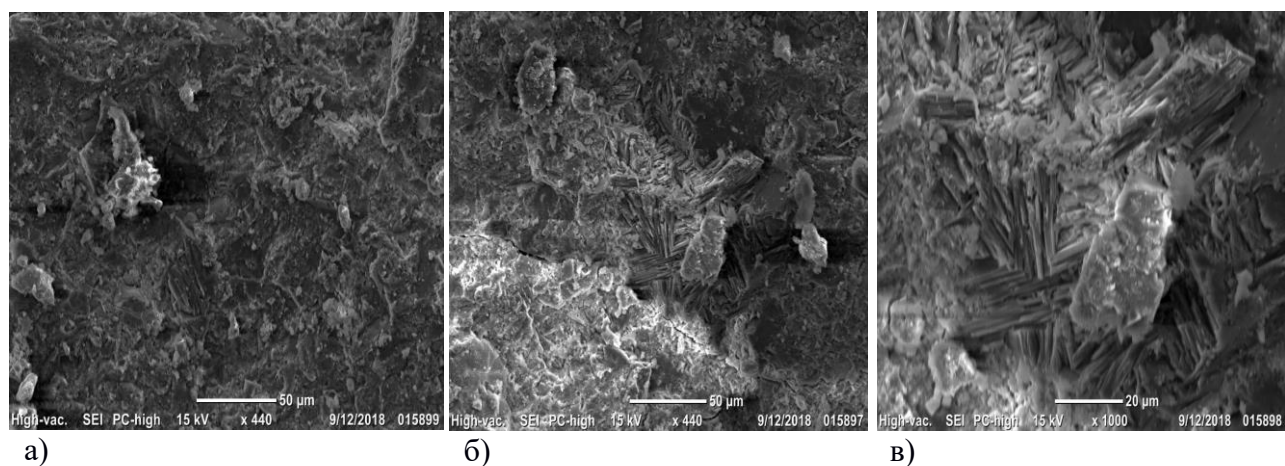


Рисунок 3.22. Электронно-микроскопический снимок цементного камня, модифицированного комплексной добавкой МТ-600 и нано-SiO₂ на поверхности скола образца. Увеличение: а) х440; б) х440; в) х1000

Анализ данных рисунков 3.21 и 3.22 показывает, что микроструктура образцов цементного камня с комплексной добавкой (МТ-600 и нано-SiO₂) по сравнению с контрольными более плотная и однородная. На поверхности скола модифицированного образца в незначительных количествах наблюда-

ется портландит, также наблюдается слоистая структура низкоосновных гидросиликатов кальция («елочкой»). Пространство пор полностью закристаллизовано разрастающимися гидросиликатами, обеспечивающими плотную структуру, с образованием дополнительных подложек для центров кристаллизации. Такое «затягивание» пор позволит обеспечить повышение значений водонепроницаемости и морозостойкости в бетоне.

Учитывая, что удельная поверхность Ts38 намного выше, чем у МТ-600 и цемента, механизм их совместного влияния определяется последовательностью адсорбции на частицах цемента и физико-химическим взаимодействием друг с другом. В процессе приготовления строительных смесей предположительно происходит обволакивание частиц цемента и МТ-600 частицами Ts38. Возникающие при этом адсорбционные контакты между сорбентом и адсорбатом служат центрами кристаллизации и значительно ускоряют процессы гидратации и структурообразования цементного камня, особенно на ранних сроках твердения.

Таблица 3.7. Количественный (оксидный) анализ электронно-микроскопических исследований

Компонент	Масса, %
001	
MgO	1,25
Al ₂ O ₃	5,53
SiO ₂	15,06
SO ₃	4,89
Fe ₂ O ₃	4,71
CaO	67,65
002	
Al ₂ O ₃	7,56
SiO ₂	51,19
SO ₃	10,81
CaO	30,44
003	
Al ₂ O ₃	6,58
SiO ₂	51,32
SO ₃	5,69
CaO	36,41

Для подтверждения полученных результатов электронно-микроскопического анализа в таблице 3.7 приведен количественный оксидный состав образца цементного камня с добавкой МТ-600+ Ts38 в трех точках: 001, 002 и 003 (рисунок 3.21). Анализ данных, приведенных в таблице, позволяет предположить, что на рисунке 3.21 в порах цементного камня преимущественно находятся низкоосновные гидросиликаты кальция (тоберморитоподобные фазы), в точках 002 и 003 соотношение CaO/SiO_2 менее 1,5, что указывает на формирование низкоосновных гидросиликатов кальция.

Таким образом, применение комплексной добавки состава МТ-600+Ts38 позволило повысить прочность цементного камня при изгибе и сжатии на 29 и 45 % соответственно, а также снизить водопотребность смеси за счет гидрофобно-гидрофильной природы МТ-600. Эти результаты могут объясняться также и участием добавки в формировании структуры цементного камня. Пространство пор цементного камня закристаллизовано разрастающимися гидросиликатами кальция, обеспечивающими плотную структуру, образуются дополнительные центры кристаллизации.

Помимо обеспечения модифицирующими добавками требуемых физико-механических свойств цементного камня и бетона важным показателем эффективности добавок в строительных смесях является возможность снижения в них расхода вяжущего. Одним из путей решения данной проблемы может быть использование в качестве компонента комплексной добавки микрокальцита (отхода производства мрамора МСа). Выбор данного компонента обоснован в п. 3.1.

Применение микрокальцита (МСа) в технологии производства строительных смесей в качестве наполнителя известно и достаточно изучено в работах Ю.М. Баженова, А.Д. Толстого, В.С. Лесовика, Т.А. Низиной, Д.В. Орешкина, В.И. Калашникова, Р.Р. Сахибгареева, В.Г. Хозина, О.В. Хохрякова и др. [7, 14, 16, 17, 30, 45, 51, 61, 66, 67, 87, 91, 103, 204, 211]. CaCO_3 обладает низкой растворимостью, не образует кристаллогидратов, химически

не взаимодействует с водой и содержит катионы, входящие в состав большинства клинкерных минералов. В строительных композитах и бетонах наполнители играют активную структурообразующую роль, тесно связанную с механизмом их контактных и адгезионных свойств. Важной особенностью микрокальцита является его химическое сродство с продуктами гидратации цементного камня. В цементных композициях частицы микрокальцита могут служить дополнительными центрами кристаллизации. Причиной химической активности карбонатных пород является образование в системе «карбонат – цемент» гидрокарбосиликата кальция, гидрокарбоната кальция – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В своей работе Ю.М. Баженов [30] указывает, что вещества, близкие по гранулометрическому составу к цементу, относят к «разбавителям», обеспечивающим экономию цемента за счет увеличения количества вяжущего, но совместное влияние МСа и наноразмерного диоксида кремния на свойства цементного камня ранее не исследовалось. Предполагается, что тонкодисперсный порошок МСа совместно с нано- SiO_2 обеспечит более полное связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при твердении портландцемента, формируя дополнительные центры кристаллизации. В работе представлены результаты исследований влияния МСа на свойства цементного камня и возможности снижения расхода вяжущего без изменения физико-механических характеристик конечного материала. Из данных литературы [6-7, 17, 33, 191, 211] известно, что тонкодисперсные частицы микрокальцита замедляют сроки схватывания цементного теста, поэтому в работе было исследовано влияние комплексной добавки на скорость твердения цемента.

Для оценки совместного влияния комплексной модифицирующей добавки на физико-механические свойства цементного камня были изготовлены образцы 20*20*20 мм при равном соотношении цемента с различным содержанием микрокальцита – 2,5 %, 5 %, 7,5 %, 10 % от массы цемента и наномодификатора в виде диоксида кремния Ts38 в количестве 0,03 % от массы цемента. Для каждого состава готовились не менее 20 образцов. Зна-

чение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов на каждый срок твердения, коэффициент вариации не более 5 %.

Составы исследуемых образцов и результаты определения нормальной густоты цементного теста, сроков схватывания и прочности цементного камня при сжатии представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. Составы образцов и результаты исследований

№ состава	Микрокальцит (МСа), %	Ts38, %	В/Ц	Сроки схватывания, мин		Прочность при сжатии в 28 суток твердения, МПа
				Начало	Конец	
Контрольный	–	–	0,275	180	240	68,1
2	2,5	-	0,279	200	260	71,0
3	5,0	–	0,285	170	240	73,0
4	7,5	-	0,290	165	230	72,0
5	10	–	0,295	165	230	68,0
6	2,5	0,03	0,278	185	225	93,9
7	5,0	0,03	0,282	160	220	103,1
8	7,5	0,03	0,285	160	225	91,0
9	10	0,03	0,287	160	225	87,2

Анализ полученных данных показал, что добавка МСа повышает прочность цементного камня в 28 суток твердения до 47 % по сравнению с контрольным образцом. При совместном действии МСа (5 %) и нано-SiO₂ максимальный рост прочности при сжатии в 28 суток твердения у состава 7 (на 51,3 % выше контрольного), при этом снизилась и водопотребность цементного теста. Таким образом, добавка, состоящая из МСа и нано SiO₂, в соотношении 5 и 0,03 % соответственно от массы цемента, является эффективной. Добавка МСа оказывает влияние на сроки схватывания цементного теста. Так, для состава 2 сроки схватывания увеличиваются на 20 минут. При совместном введении добавок (состав 5) начало схватывания увеличивается на 5 минут и конец схватывания снижается на 15 минут по сравнению с контрольным. При введении 5 % МСа начало схватывания снижается на 10 минут, конец остается прежним, при совместном введении добавок (состав 7)

начало и конец схватывания снижается на 20 минут по сравнению с контрольным образцом. В работе представлены также результаты исследований по возможности снижения расхода цемента в строительной смеси при введении предложенной комплексной добавки. Содержание портландцемента уменьшалось пропорционально количеству введенной комплексной добавки. Для сравнения готовились составы, где часть цемента пропорционально заменялась микрокальцитом (2,5 % – 10 %) – составы 1-4, и составы 5-8, где часть цемента пропорционально заменялась комплексной добавкой. У образцов 20*20*20 мм цементного теста нормальной густоты определялась прочность на сжатие в 28 суток. Составы исследуемых образцов и результаты их исследований представлены в таблице 3.9.

Известно, что показатель водопотребности цементного теста в значительной степени зависит от минералогического состава вяжущего и от дисперсности компонентов цементной смеси [131]. Исследования по определению водопотребности цементного вяжущего проводились по стандартной методике, описанной в главе 2.

Таблица 3.9. Исследуемые составы и результаты исследований

№ состава	Цемент, %	Микрокальцит, %	Ts38, %, от массы ПЦ	В/Ц	Сроки схватывания		Прочность при сжатии в 28 суток твердения, МПа
					начало	конец	
Контрольный	100,00	–	–	0,275	180	240	68,1
1	97,50	2,5	-	0,277	200	260	68,0
2	95,00	5,0	–	0,28	180	240	70,8
3	92,50	7,5	-	0,282	165	230	65,6
4	90,00	10	–	0,285	165	230	69,3
5	97,50	2,5	0,03	0,272	185	225	90,9
6	94,97	5,0	0,03	0,272	160	210	100,6
7	92,47	7,5	0,03	0,275	160	225	91,4
8	89,97	10	0,03	0,277	150	220	87,35

В таблицах 3.8 и 3.9 представлены показатели водопотребности контрольного и модифицированного цементного теста, из которых следует, что

с введением МСа в цементное тесто водопотребность смеси увеличивается. С уменьшением содержания цемента снижается и водопотребность цементного теста. С введением комплексной добавки, состоящей из (МСа 5 % и Ts38 0,03 %), и снижением расхода цемента на 5 % водопотребность уменьшается на 1% (водопотребность 0,272). Снижение водоцементного отношения может быть связано с адсорбцией добавки на гидратирующихся цементных зёрнах и уменьшением их слипания между собой при замене цемента 5 % МСа.

Для оценки влияния модифицирующих добавок на прочностные свойства цементного камня проводили испытание образцов-кубиков размером 20*20*20 мм на сжатие в возрасте 3, 7 и 28 суток. Результаты испытаний цементных образцов на прочность при сжатии представлены на рисунке 3.23.

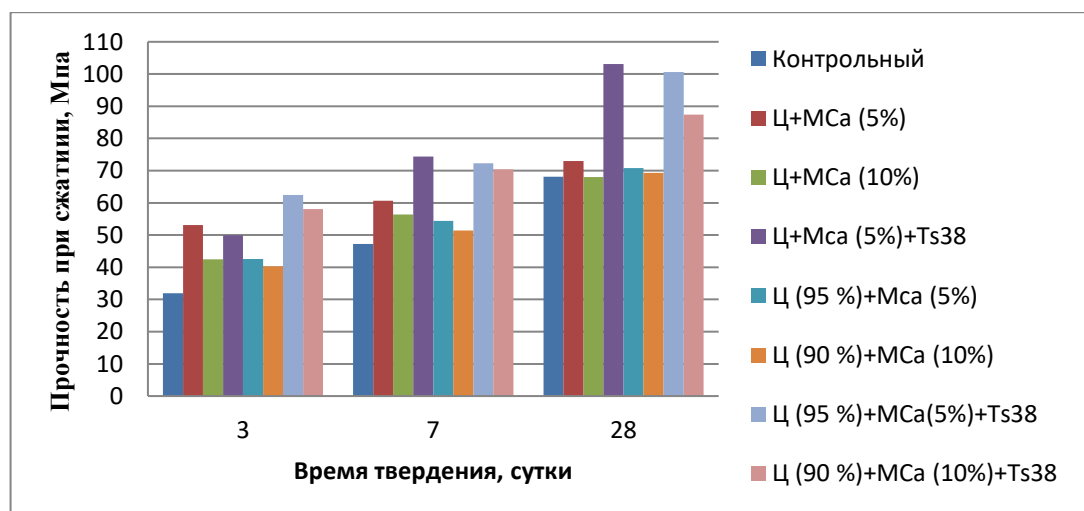


Рисунок 3.23. Прочность при сжатии цементного камня с комплексной добавкой МСа + Ts38

Из представленных результатов (таблицы 3.8 и 3.9, рисунок 3.23) видно, что с введением микрокальцита водопотребность цементного теста меняется незначительно по сравнению с контрольным образцом, а прочность увеличивается при введении до 10 % микрокальцита и нано-SiO₂ от 68,1 до 103 МПа. Известно, что показатель водопотребности цементного теста в значительной степени зависит от минералогического состава вяжущего и от дисперсности

компонентов цементной смеси [30]. Более значительный рост прочности цементного камня наблюдается при введении комплексной добавки для составов 6, 7 и 8 (таблица 3.8) при одновременном снижении расхода цемента. С введением комплексной добавки (МСа 5 % и Ts38 0,03 %) меняется текстура цементного теста, а прочность цементного камня повышается до 47,7 %. Полученный эффект повышения прочности цементного камня с введением комплексной добавки при уменьшении расхода портландцемента сохраняется и на ранних сроках твердения.

На рисунке 3.24 представлена дериватограмма модифицированного образца цементного камня с кривыми ТГ и ДСК.

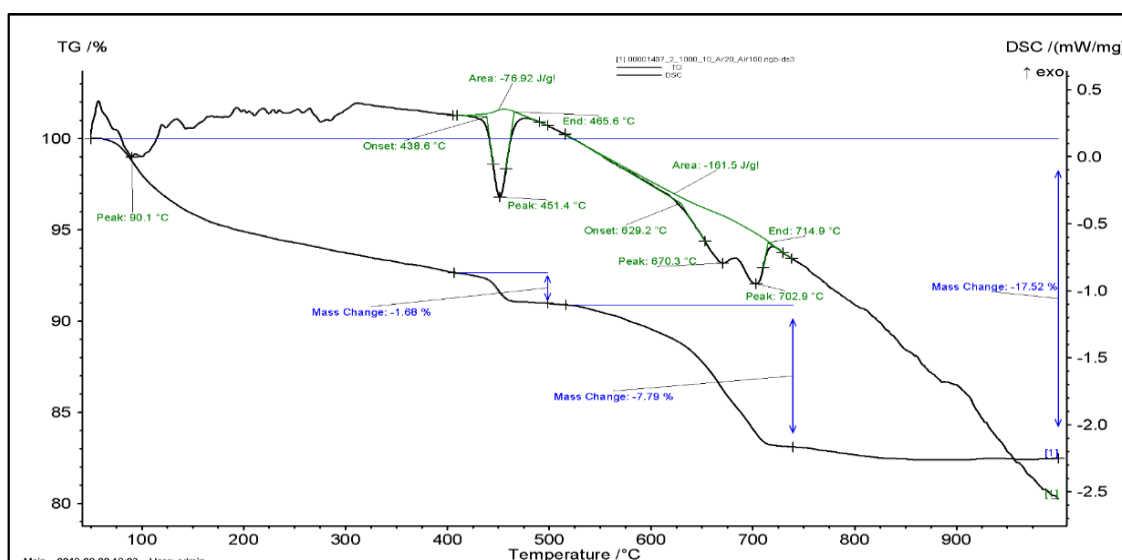


Рисунок 3.24. Дериватограмма цементного камня с комплексной добавкой МСа + Ts38

Методом ТГ и ДСК установлено, что модифицированный комплексной добавкой (МСа + Ts38) цементный камень имеет потери в массе 17,5 % по сравнению с 17,63 % у контрольного образца, что говорит о более высокой степени связывания портландита. Эндозффект при 90°C с потерей массы 8 % связан с удалением слабосвязанной воды. Эндозффект при температуре 451°C соответствует диссоциации кальцита, образовавшегося в результате частичной карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, согласно данным [200, 143], пик при тем-

пературе 702°C соответствует разложению тоберморита, C_2SH , C_2SH_2 с потерями в массе 1,68 % и 7,79 %, по сравнению с контрольным образцом.

На рисунке 3.25 представлены рентгенограммы исследуемых образцов.

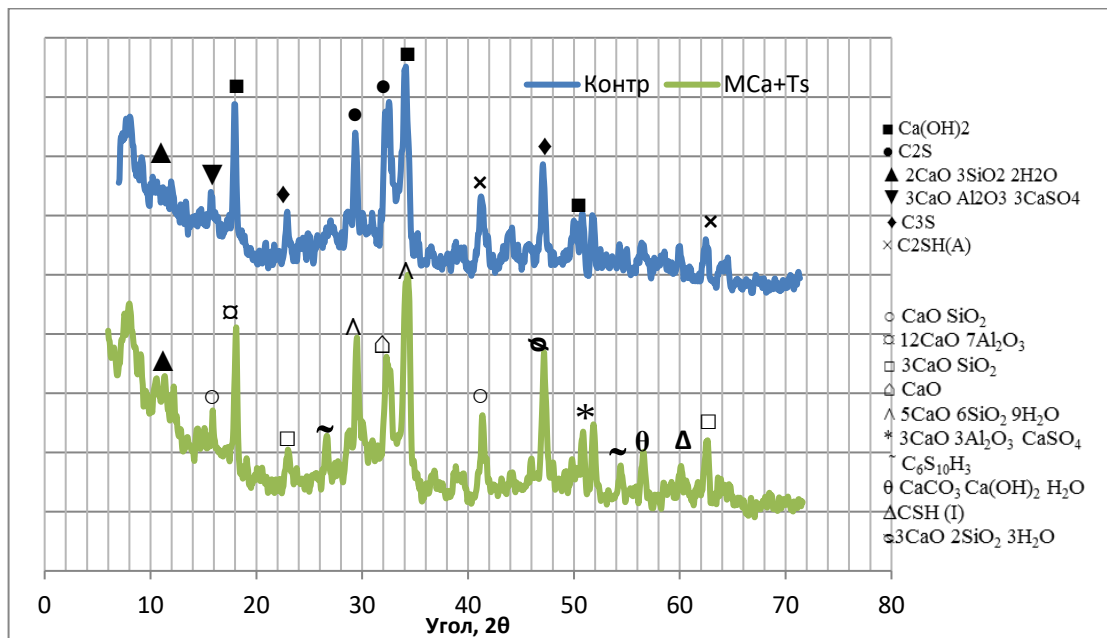


Рисунок 3.25. Рентгенограмма цементного камня, модифицированного добавкой МСа 5 % и Ts38

Сравнение рентгенограмм образцов цементного камня с добавкой МСа и с комплексной добавкой (МСа + Ts38) подтверждает возможность образования новых кристаллических фаз в цементном камне. С введением комплексной добавки на основе нанодиоксида кремния и микрокальцита в гидратированном цементе идентифицируются дополнительные пики низкоосновных гидросиликатов кальция, сходных по структуре с афвиллитом $C_3S_2H_3$ ($d/n=1,924 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Кроме того, в модифицированном цементном камне (Рисунок 3.25) появляются пики тоберморитоподобных соединений $C_5S_6H_5$ ($d/n=3,02; 3,34; 2,61 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), гидрокарбосиликат кальция ($d/n=1,68 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), что, вероятно, и обеспечивает повышение прочности цементного камня. Интенсивность пиков $Ca(OH)_2$ в модифицированном цементном камне снизилась по сравнению с контрольным образцом. Для подтверждения получен-

ных результатов влияния добавки на формирование структуры цементного камня проведен электронно-микроскопический анализ образцов.

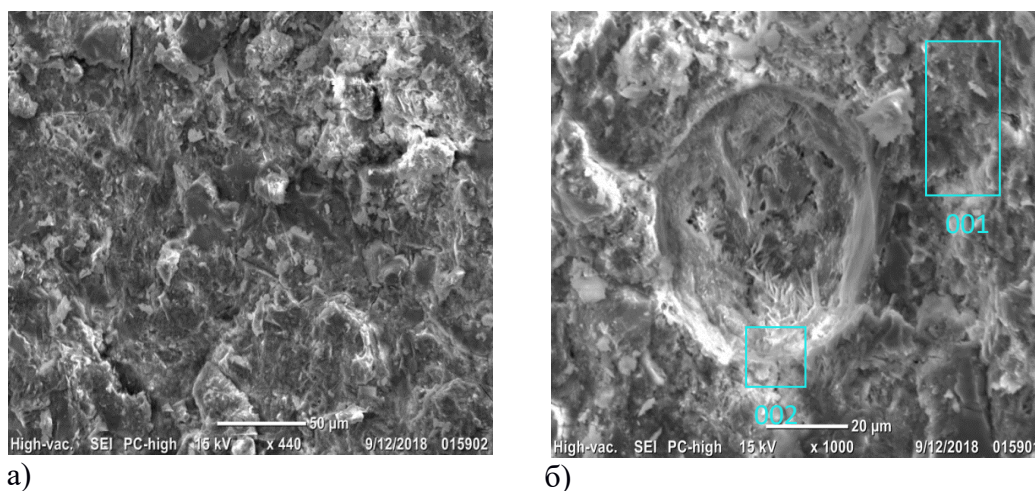


Рисунок 3.26. Электронно-микроскопический снимок цементного камня, модифицированного комплексной добавкой микрокальцита и nano-SiO_2 на сколе образца. Увеличение: а) $\times 440$; б) $\times 1000$

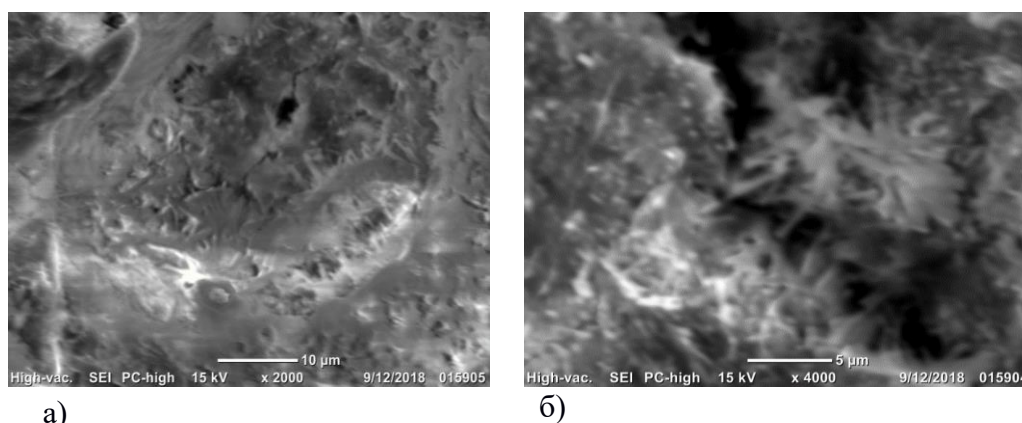


Рисунок 3.27. Электронно-микроскопический снимок цементного камня, модифицированного комплексной добавкой микрокальцита и nano-SiO_2 в поровом пространстве. Увеличение: а) $\times 2000$; б) $\times 4000$

Анализ данных на снимках (рисунки 3.26 и 3.27) показывает, что введение комплексной добавки $\text{MСа} + \text{nano-SiO}_2$ в цементную матрицу обеспечивает образование низкоосновных гидросиликатов кальция, стабильных высокоосновных гидроалюминатов кальция с разросшейся игольчатой структурой, затягивающей поры. Для подтверждения проведенных исследований проводился количественный (оксидный) анализ образцов цементного камня (рисунок 3.26, б) в точках 001 и 002. Результаты представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Количественный (оксидный) анализ электронно-микроскопических исследований

Компонент	Масса, %
001	
MgO	1,01
Al ₂ O ₃	4,00
SiO ₂	10,09
SO ₃	1,27
Fe ₂ O ₃	1,37
CaO	38,24
C	43,10
002	
Fe ₂ O ₃	2,06
Al ₂ O ₃	2,30
SiO ₂	50,06
CaO	46,64
K ₂ O	0,72

Приведенные в таблице данные доказывают возможность образования высокоосновных и низкоосновных гидросиликатов кальция, причем преимущественно низкоосновных (соотношение CaO и SiO₂= 1:1). Разработанная модифицирующая добавка содержит в своем составе нано-SiO₂ и CaO, которые при взаимодействии с портландцементом вступают в реакцию с продуктами гидратации цемента, образуют дополнительные центры кристаллизации, тем самым уплотняя и упрочняя структуру цементного камня

Таким образом, полученные данные позволили установить закономерности формирования структуры цементного камня и определить влияние комплексных двухкомпонентных добавок на основе нано-SiO₂ с высокой активной удельной поверхностью и микродисперсных компонентов различного состава, структуры и свойств, заключающиеся в развитии механизма синергетического действия предложенных компонентов и объясняющие повышение прочностных характеристик цементного камня. Представленные в работе результаты исследований позволяют объяснить процессы, происходящие при гидратации и структурообразовании цементного камня с предложенными модифицирующими добавками.

3.3 Полифункциональная добавка для цементных систем и оценка ее влияния на свойства цементного камня

Результаты исследований, представленные в главе 3, показали возможность направленного регулирования свойств цементного камня при введении предложенных двухкомпонентных модифицирующих добавок, но при этом не исследована возможность появления синергетического эффекта от совместного действия исследуемых компонентов для обеспечения более полного комплекта свойств цементного камня и мелкозернистого бетона. В соответствии с рабочей гипотезой в работе было научно обосновано и экспериментально подтверждено получение многоуровневой полифункциональной добавки на основе Ts38 и микродисперсных компонентов, выполнены экспериментальные исследования по оценке влияния добавки на физико-механические характеристики цементного вяжущего.

Состав полифункциональной добавки определялся исходя из критерия обеспечения максимальной прочности, водонепроницаемости, морозостойкости и минимальной пористости бетона. Для определения состава многоуровневой полифункциональной добавки были выбраны следующие компоненты: микрокальцит (МСа), микрокремнезем (МК), термомодифицированный торф (МТ-600), нанодиоксид кремния (Ts38). Ts38 представляет собой совокупность двух модификаций α -SiO₂ и β -SiO₂ (данные в главе 2). При этом известно, что модификация α -SiO₂ гидрофильна по отношению к воде и легко гидратируется, а β -SiO₂ гидрофобна, то есть слабо гидратируется. Таким образом модификации формируют гидрофильно-гидрофобный баланс, который регулирует свойства конечного материала. То же самое касается и компонентов МТ-600. Органические вещества (8 %), содержащиеся в добавке, проявляют поверхностно-активные свойства, а минеральные вещества добавки – гидрофильные свойства. Гидрофобная часть добавки МТ-600 при контакте с водой структурирует водородные связи воды, увеличивая ее оптическую

плотность [155], а гидрофильная часть добавки присоединяет уже структурированную воду, повышая степень гидратации цементного теста. Ранее проведенными экспериментальными исследованиями было показано, что комплексная добавка МК+Ts38 уплотняет и упрочняет структуру цементного камня, а в поздние сроки гидратации способствует образованию дополнительного количества новообразований, преимущественно высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция. Однако остаются нерешенными вопросы по регулированию порового пространства и водопотребности цементного камня. Введение добавки МТ-600+Ts38 способствует затягиванию пор и уплотняет структуру ЦК (рисунок 3.21а) по сравнению с контрольным образцом (рисунок 3.13), ускоряет процесс объединения и перестройки низкоосновных гидросиликатов кальция в более стабильное состояние, активизирует гидрофобно-гидрофильные свойства. Совместное действие МСа + Ts38 обеспечивает сохранение прочностных характеристик цементного камня при 5% снижении расхода портландцемента, обеспечивая равномерность распределения продуктов гидратации по объему цементного теста. Все три разработанные комплексные добавки могут быть рекомендованы для их применения в производстве бетонных смесей, растворов и сухих строительных смесей, так как они улучшают различные характеристики цементного камня по сравнению с контрольными образцами. Представляется важным оценить эффект синергизма от их совместного действия.

Составы полифункциональной добавки (ПД) рассчитывались двумя способами: стехиометрически и экспериментально:

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

В стехиометрических соединениях химические элементы в уравнении присутствуют в строго определённых соотношениях на основании критерия получения низкоосновных гидросиликатов кальция.

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

Полифункциональная добавка (ПД) готовилась путем смешивания компонентов в смесителе интенсивного действия (частота вращения 55 об/мин) с последовательной загрузкой компонентов, начиная с самой крупной фракции: микрокальцит, микрокремнезем, МТ-600 и Ts38. Общее время перемешивания составляло 20 минут. В процессе смешивания происходило дополнительное измельчение крупных фракций с одновременной совместной активацией всех компонентов добавки и цемента. В таблице 3.11 представлен элементный состав компонентов добавки.

Таблица 3.11. Состав компонентов добавки

Наименование	Микрокремнезем	Микрокальцит	Ts38	МТ-600
SiO ₂	+	+	+	+
CaO		+		+
Al	+			+
C	+	+		+
MgO	+	+		+

Из данных, приведенных в таблице 3.11, видно, что элементный состав всех 4 компонентов комплексной добавки (ПД) качественно совпадает.

Дополнительным инструментом при планировании эксперимента является прибор «Цемент-прогноз», позволяющий по величине контракции ускорено определить проектную прочность цементных образцов. Значение марки цемента М-500 соответствует классу цемента ЦЕМ I 42,5 Н. Во второй главе работы представлена методика определения прочности цементного камня по величине контракции. Данный метод позволяет сократить количество экспериментальных составов при планировании эксперимента, но в то же время позволяет получить более достоверные данные. В настоящей работе данный

метод применялся как инструмент моделирования экспериментальных данных. Кроме того, данные по контракции цементного теста коррелируются с теоретическими данными других исследователей. Например, в работе [201] автор описывает механизм твердения цемента при тепловыделении в разные промежутки времени.

Известно, что в формировании пор цементного камня активным элементом является вода и ее связь с твердой фазой. П. А. Ребиндер в своих трудах [40] выделял три формы связи воды в цементном камне по принципу интенсивности энергии связи: химическая связь является наиболее сильной; физико-химическая связь характерна для адсорбционно связанной воды, находящейся в порах цементного геля; физико-механическая связь, в данном случае капиллярное давление, обуславливает удержание воды в капиллярных порах цементного камня. Адсорбционно связанная и капиллярная вода, удаляемая при высушивании, называется еще испаряемой, а химически связанная, удаляемая при прокаливании, – неиспаряемой. Количество новообразований прямо пропорционально степени гидратации цемента и численно равной отношению прореагировавшей с водой части цемента к общей массе цемента. При увеличении степени гидратации цемента возрастает объем новообразований и уменьшается пористость цементного камня, при этом повышается прочность и долговечность бетона.

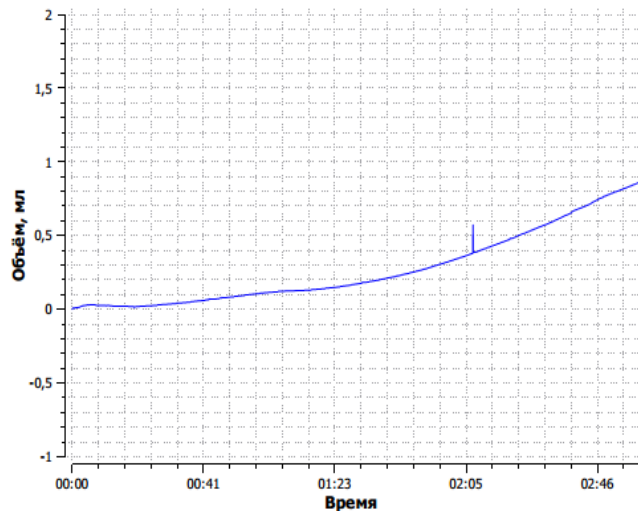
Для определения оптимального соотношения каждого компонента в цементной системе по методике «Цемент-прогноз» были проведены сравнительные экспериментальные исследования по оценке изменения величины контракции цементного теста (уменьшения абсолютного объема системы цемент-вода в процессе гидратации). Полифункциональная добавка (ПД) составов 1 и 2 перемешивалась с цементом, полученная смесь затворялась водой.

Процентное соотношение добавки принималось – 2,5; 5 и 10 % от массы цемента. Для сравнения исследовался контрольный бездобавочный цемент. На рисунках 3.28–3.34 представлены полученные данные.

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ПО ЕГО КОНТРАКЦИИ МИ 2486-98, МИ 2487-98

Параметры испытаний	
Масса цемента в стакане Co, г	585
Длительность, чч:мм	03:00
Период, с	5
Ожидаемая марка	M-500
ddV, мл (поставщик)	1.3
Длительность твердения, сут	28

Результаты испытаний	
Контракция $\Delta V(C_03)$, мл	0.45
Контракция $\Delta V1k3$, мл	0.78
Торможение	Да
Поправка на торможение, мл	1.30
Средняя температура Tср, °C	21.36
Поправка на температуру, мл	0.00
Итоговая контракция, мл/г	2.08
Активность R, МПа	29.7
Коэффициент совпадения	0.59
Активность с коэф. совпадения, МПа	17.52
Удельная контракция, мл	0.026



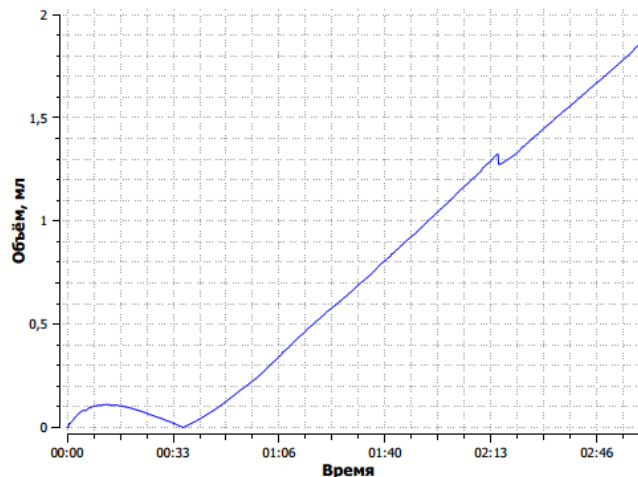
Испытание провёл _____

Рисунок 3.28. Ускоренное определение прочности контрольного образца цементного камня

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ПО ЕГО КОНТРАКЦИИ МИ 2486-98, МИ 2487-98

Параметры испытаний	
Масса цемента в стакане Co, г	581
Длительность, чч:мм	03:00
Период, с	10
Ожидаемая марка	M-500
ddV, мл (поставщик)	1.3
Длительность твердения, сут	28

Результаты испытаний	
Контракция $\Delta V(C_03)$, мл	1.02
Контракция $\Delta V1k3$, мл	1.76
Торможение	Да
Поправка на торможение, мл	1.30
Средняя температура Tср, °C	25.07
Поправка на температуру, мл	-0.25
Итоговая контракция, мл/г	2.82
Активность R, МПа	38.6
Коэффициент совпадения	0.59
Активность с коэф. совпадения, МПа	22.77
Удельная контракция, мл	0.033



Испытание провёл _____

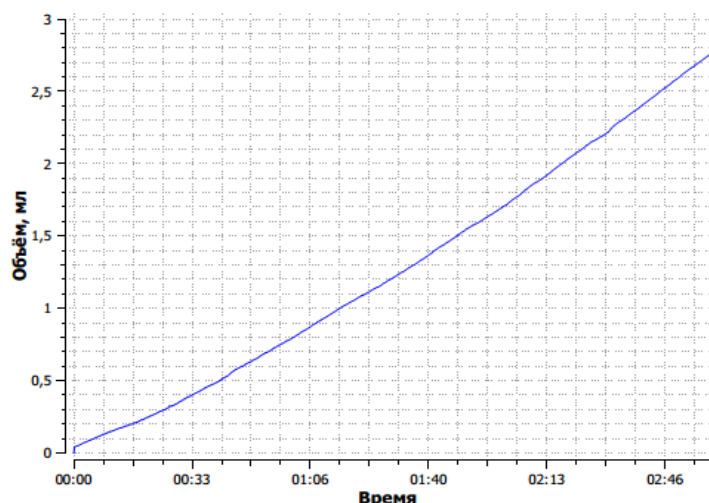
Рисунок 3.29. Ускоренное определение прочности образца цементного камня с добавкой
(состав 1; добавки 2,5 %)

Протокол испытания №
Начало 23.07.2018 15:51
Окончание 23.07.2018 18:51

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ПО ЕГО КОНТРАКЦИИ МИ 2486-98, МИ 2487-98

Параметры испытаний	
Масса цемента в стакане Со, г	587
Длительность, чч:мм	03:00
Период, с	10
Ожидаемая марка	М-500
ddV, мл (поставщик)	1.3
Длительность твердения, сут	28

Результаты испытаний	
Контракция $\Delta V(C_03)$, мл	1.57
Контракция ΔV_{1k3} , мл	2.68
Торможение	Да
Поправка на торможение, мл	1.30
Средняя температура Тср, °С	26.01
Поправка на температуру, мл	-0.32
Итоговая контракция, мл/г	3.66
Активность R, МПа	51.0
Коэффициент совпадения	0.59
Активность с коэф. совпадения, МПа	30.09
Удельная контракция, мл	0.042



Испытание провел _____

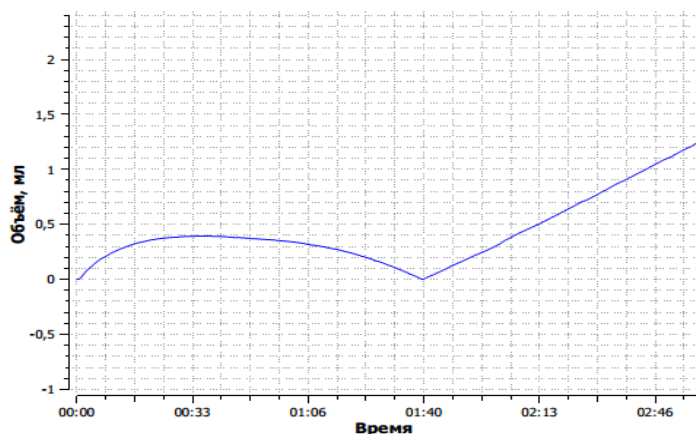
Рисунок 3.30. Ускоренное определение прочности образца цементного камня с добавкой
(состав 1; добавки 5 %)

Протокол испытания №
Начало 17.07.2018 14:15
Окончание 17.07.2018 17:15

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ПО ЕГО КОНТРАКЦИИ МИ 2486-98, МИ 2487-98

Параметры испытаний	
Масса цемента в стакане Со, г	598
Длительность, чч:мм	03:00
Период, с	10
Ожидаемая марка	М-500
ddV, мл (поставщик)	1.3
Длительность твердения, сут	28

Результаты испытаний	
Контракция $\Delta V(C_03)$, мл	0.70
Контракция ΔV_{1k3} , мл	1.17
Торможение	Да
Поправка на торможение, мл	1.30
Средняя температура Тср, °С	27.69
Поправка на температуру, мл	-0.46
Итоговая контракция, мл/г	2.02
Активность R, МПа	29.1
Коэффициент совпадения	0.59
Активность с коэф. совпадения, МПа	17.17
Удельная контракция, мл	0.025



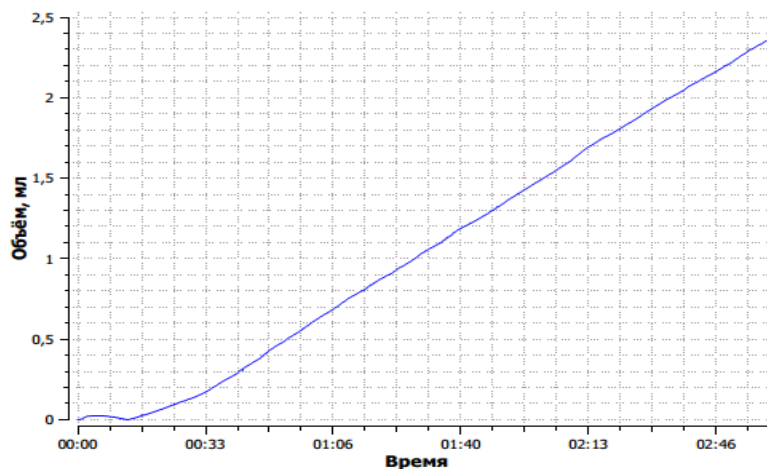
Испытание провел _____

Рисунок 3.31. Ускоренное определение прочности образца цементного камня с добавкой
(состав 1; добавки 10 %)

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ПО ЕГО КОНТРАКЦИИ МИ 2486-98, МИ 2487-98

Параметры испытаний	
Масса цемента в стакане Со, г	572
Длительность, чч:мм	03:00
Период, с	10
Ожидаемая марка	M-500
ddV, мл (поставщик)	1.3
Длительность твердения, сут	28

Результаты испытаний	
Контракция $\Delta V(C_03)$, мл	1.29
Контракция $\Delta V1k3$, мл	2.26
Торможение	Да
Поправка на торможение, мл	1.30
Средняя температура Тср, °С	25.19
Поправка на температуру, мл	-0.26
Итоговая контракция, мл/г	3.31
Активность R, МПа	45.7
Коэффициент совпадения	0.59
Активность с коэф. совпадения, МПа	26.96
Удельная контракция, мл	0.038



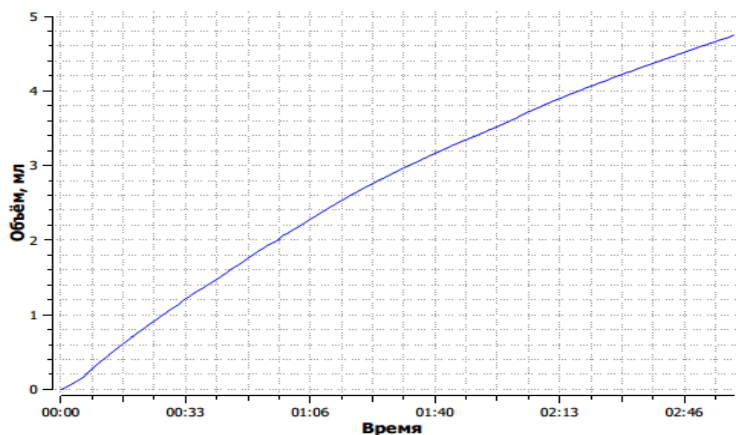
Испытание провёл _____

Рисунок 3.32. Ускоренное определение прочности образца цементного камня с добавкой (состав 2; добавки 2,5 %)

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ПО ЕГО КОНТРАКЦИИ МИ 2486-98, МИ 2487-98

Параметры испытаний	
Масса цемента в стакане Со, г	576
Длительность, чч:мм	03:00
Период, с	10
Ожидаемая марка	M-500
ddV, мл (поставщик)	1.3
Длительность твердения, сут	28

Результаты испытаний	
Контракция $\Delta V(C_03)$, мл	2.68
Контракция $\Delta V1k3$, мл	4.66
Торможение	Нет
Поправка на торможение, мл	0.00
Средняя температура Тср, °С	27.23
Поправка на температуру, мл	-0.42
Итоговая контракция, мл/г	4.24
Активность R, МПа	59.6
Коэффициент совпадения	0.59
Активность с коэф. совпадения, МПа	35.16
Удельная контракция, мл	0.047



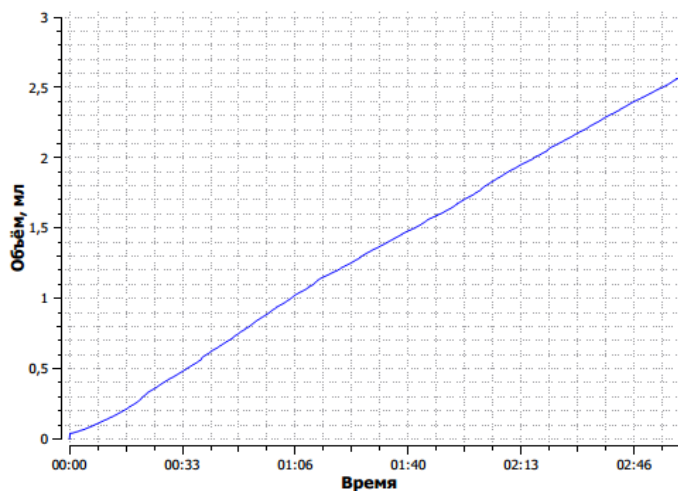
Испытание провёл _____

Рисунок 3.33. Ускоренное определение прочности образца цементного камня с добавкой (состав 2; добавки 5 %)

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ПО ЕГО КОНТРАКЦИИ МИ 2486-98, МИ 2487-98

Параметры испытаний	
Масса цемента в стакане Со, г	569
Длительность, чч:мм	03:00
Период, с	10
Ожидаемая марка	M-500
ddV, мл (поставщик)	1.3
Длительность твердения, сут	28

Результаты испытаний	
Контракция $\Delta V(C_03)$, мл	1.41
Контракция $\Delta V1k3$, мл	2.48
Торможение	Да
Поправка на торможение, мл	1.30
Средняя температура $T_{ср}$, °C	25.80
Поправка на температуру, мл	-0.30
Итоговая контракция, мл/г	3.47
Активность R_f , МПа	48.2
Коэффициент совпадения	0.59
Активность с коэф. совпадения, МПа	28.44
Удельная контракция, мл	0.040



Испытание провёл _____

Рисунок 3.34. Ускоренное определение прочности образца цементного камня с добавкой (состав 2; добавки 10 %)

Анализ данных, представленных на рисунках 3.28–3.34, показал, что контрольный образец цементного камня (рисунок 3.28) и модифицированный образец с добавкой состава 1 в количестве 10 % (рисунок 3.31) имеют самую низкую прогнозируемую прочность, 29,7 и 29,1 МПа соответственно.

На графике (рисунок 3.33) показано, что самое высокое значение прогнозируемой прочности цементного камня – 59,6 МПа. у образца цементного камня с добавкой состава 2 в количестве 5 % от массы цемента. Также на графике (рисунок 3.32) наблюдается плавный рост прочности по сравнению с другими составами, величина контракции образца составляет 3,66 мл/г, в то время как у контрольного (рисунок 3.28) – 2,08 мл/г. Данные, полученные по методике «Цемент-прогноз», показали, что оптимальным составом для полифункциональной добавки является: **МК – 45,2 %; МСа – 45,1 %; МТ-600 – 9,1 %; Ts38 – 0,6 %** в количестве 5 % от массы цемента по критериям снижения величины контракции и повышения прогнозируемой прочности це-

ментного камня в 28 суток твердения по сравнению с контрольными образцами. Для сравнения данных, полученных на приборе «Цемент-прогноз», и определения фактических свойств модифицированного вяжущего были изготовлены образцы цементного камня с исследуемыми добавками размером 20*20*20 мм, которые твердели в нормальных условиях и испытывались на прочность в 3, 7, 28, 120 суток твердения. Для каждого состава готовились не менее 25 образцов (на каждый срок твердения не менее 5). Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов на каждый срок твердения, коэффициент вариации не более 5 %. В таблице 3.12 представлены свойства цементного теста.

Таблица 3.12. Основные свойства исследуемых составов

Свойство	Состав 1 (10 %)	Состав 2 (10 %)	Состав 1 (5 %)	Состав 2 (5 %)	Состав 1 (2,5 %)	Состав 2 (2,5 %)
Водопотребность (В/Ц)	0,29	0,285	0,275	0,27	0,28	0,28
Сроки схватывания, мин: Начало конец	190 265	180 220	140 210	160 215	185 250	170 225

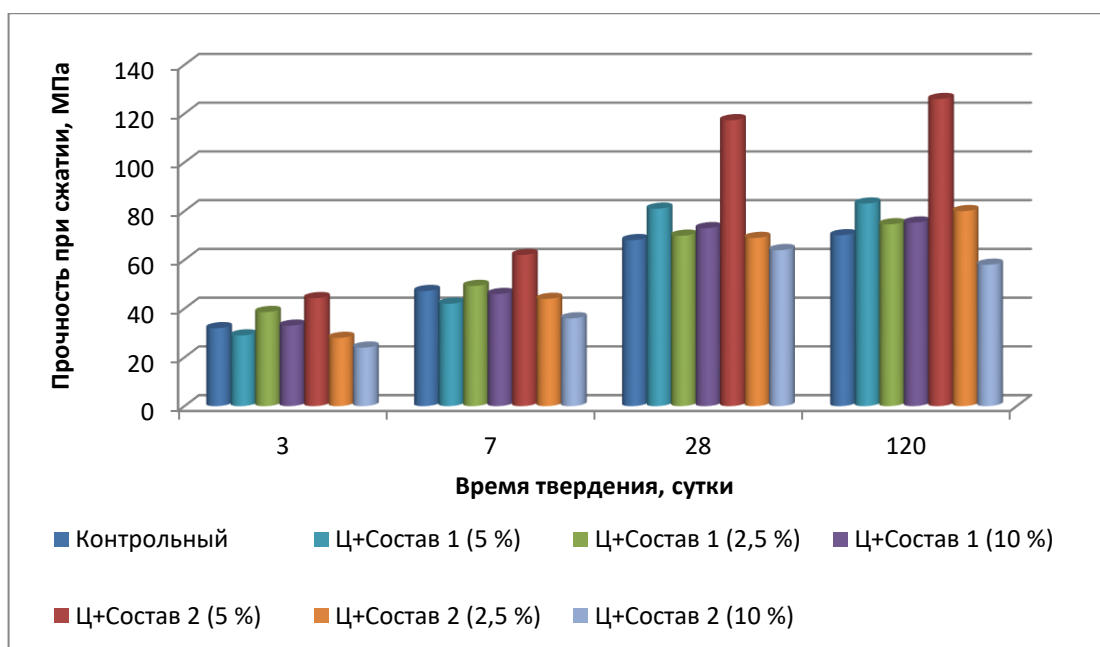


Рисунок 3.35. Кинетика набора прочности при сжатии ЦК с исследуемыми добавками

Анализ данных, представленных в таблице 3.12 и на рисунке 3.35, подтвердил данные оценки «Цемент-прогноз». Введение полифункциональной добавки (ПД) состава 2 в количестве 5 % от массы цемента ускоряет сроки схватывания цементного теста, снижет величину водопотребности в сравнении с ранее исследуемыми комплексными добавками, то есть проявляется эффект синергизма. Введение полифункциональной добавки (ПД) повышает прочность цементного камня на 38,6 % (3 суток твердения), в 7 суток до 31,3 %, в 28 суток на 72,2 %, в 120 суток на 79,7 % по сравнению с контрольными образцами. Удельная поверхность разработанной добавки $S_{уд} = 25,28 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к значению удельной поверхности микрокремнезема.

Для оценки влияния ПД на прочность при изгибе цементно-песчаного раствора были изготовлены образцы – балочки 40*40*160 мм, с соотношением компонентов 1:3 нормальной консистенции (0,5), которые хранились во влажных условиях и испытывались на изгиб в возрасте 3, 7 и 28 суток твердения. Результаты испытаний представлены на рисунке 3.36.

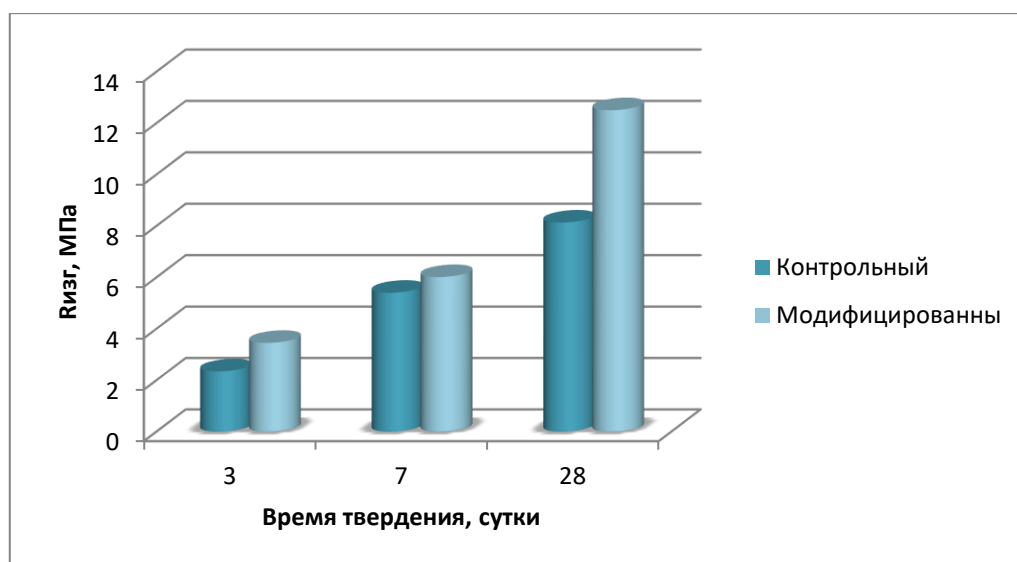


Рисунок 3.36. Влияние полифункциональной добавки на прочность при изгибе цементно-песчаного раствора

Анализ данных, представленных на рисунке 3.36, позволил сделать вывод об эффективности разработанной многоуровневой полифункциональной

добавки. В ранние сроки твердения (3 суток) рост прочности при изгибе у модифицированных образцов составляет 47,4 %, в поздние сроки твердения (28 суток) рост прочности составляет 53,7 % по сравнению с контрольным образцом. В составе полифункциональной добавки присутствуют органические вещества (МТ-600) с волокнистой структурой, что и приводит к повышению прочности при изгибе образцов с ПД. Результаты определения прочности при изгибе модифицированного цементно-песчаного раствора позволяет прогнозировать повышенные прочности при изгибе и для мелкозернистого бетона. Оценка влияния ПД на эксплуатационные свойства мелкозернистого бетона (морозостойкость, водонепроницаемость и др.) в сравнении с контрольными образцами представлена в главе 4.

Для оценки закономерностей, происходящих при гидратации и структурообразовании модифицированного цементного камня, был проведен комплекс физико-химических исследований. Для определения разницы температур во времени при твердении портландцемента между эталонным и модифицированным образцом цемента были проведены исследования на дифференциальном микрокалориметре по разработанной авторской методике профессора В.А. Лотова [201]. На рисунке 3.37 представлен график, показывающий характер изменения разницы температур при твердении цемента в течение 2 суток.

Первый пик (2 часа) у образцов соответствует индукционному периоду гидратации и практически совпадает, с незначительным изменением разницы температуры, равной 0,15 градусов. На начальной стадии нанодиоксид кремния способствует зарождению низкоосновных гидросидикатов кальция. У контрольного образца цементного камня запас энергии на кристаллизационный период достигает 22 часа, у образца с исследуемой добавкой более высокий запас энергии за счет энергетически активных компонентов добавки, которые интенсифицируют процессы кристаллизации в цементном камне с

изменением первичных продуктов гидратации (26-29 часов): гидроксид кальция, эттрингит и гелеобразные гидросиликаты кальция.

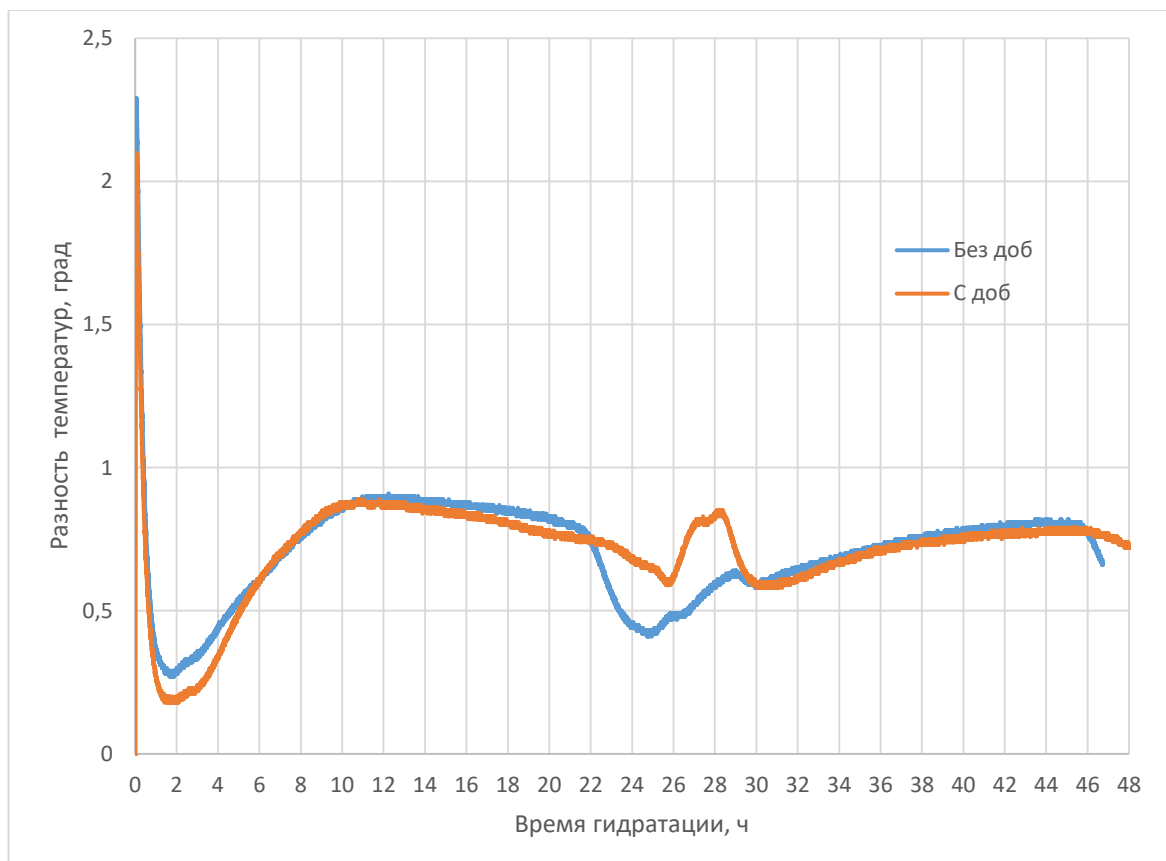


Рисунок 3.37. Тепловыделение цемента при смачивании

В процессе кристаллизации продуктов гидратации цементного камня кристаллическая структура этих соединений совершенствуется, портландит и эттрингит образуют первичный кристаллический каркас цементного камня, а гидросиликаты кальция заполняют поровое пространство кристаллического каркаса.

На рисунке 3.38 представлена дериватограмма модифицированного образца цементного камня с кривыми ТГ и ДСК.

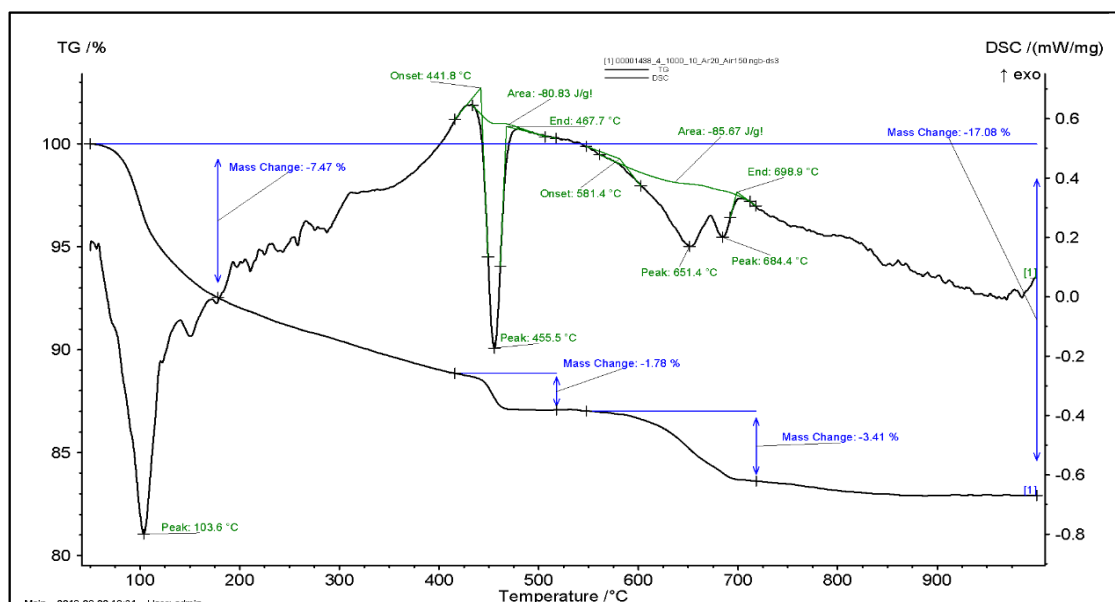


Рисунок 3.38. Дериватограмма цементного камня модифицированного комплексной полифункциональной добавкой

На дериватограмме (рисунок 3.38) цементного камня с полифункциональной добавкой к 28 суткам твердения зафиксированы эндоэффекты при 90-110°, что соответствует потере слабосвязанной воды, эндоэффект при 440-487° относится к разложению гидроксида кальция с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H(I) и $C_3S_6H_6$. Увеличение площади пика по сравнению с контрольным образцом (рис. 3.3) до 80,83 Дж/г подтверждает образование на кристаллах большего количества продуктов гидратации за счет избыточной энергии наночастиц. Эндоэффект при 581-698°C соответствует дегидратации высокоосновных гидросиликатов кальция.

Введение полифункциональной добавки приводит к изменению фазового состава цементного камня с формированием структуры в основном из низкоосновных гидросиликатов кальция (эндоэффект при 455°C) и CAH_{10} , которые не подвергаются процессам перекристаллизации и способствуют повышению прочности цементного камня.

Согласно данным рентгенограмм (рисунок 3.39) видно, что введение полифункциональной добавки способствует формированию в цементном камне низкоосновных гидросиликатов кальция, тоберморита и тоберморитоподоб-

ных соединений ($d/n=5,61; 2,62 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), $5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d/n=3,02 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), $3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=2,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=2,17 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), C_3S ($d/n=1,92 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ ($d/n=3,34 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), а также фошагита ($d/n=1,79 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), значительно улучшающих физико-механические характеристики цементного камня.

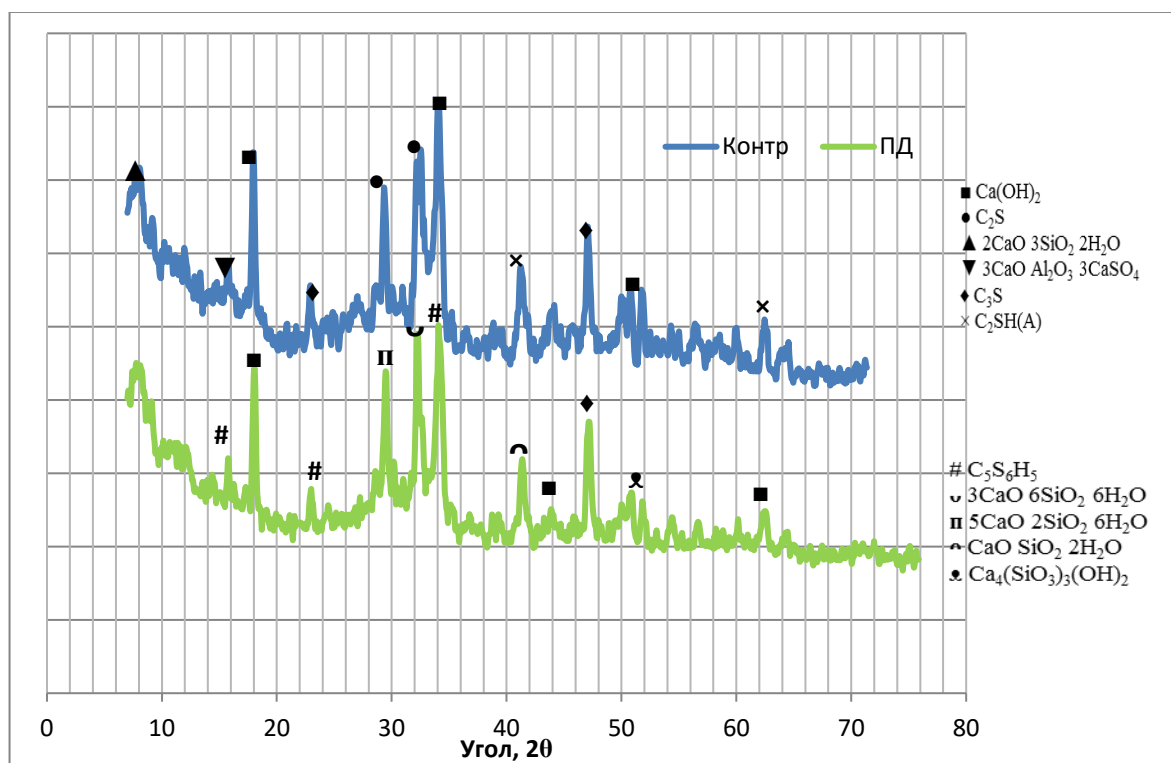


Рисунок 3.39. Рентгенограмма цементного камня модифицированного полифункциональной добавкой

Данное соотношение «добавка-цемент» способствует аморфизации структуры цементного камня, что подтверждается на рентгенограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что при введении полифункциональной добавки в портландцементе снижается интенсивность пиков $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что может говорить о связывании его в гидросиликаты кальция. Это подтверждает идентификация дополнительных пиков на рентгенограммах. Анализ электронно-микроскопических снимков (рисунки 3.40-3.42) контрольных и модифицированных образцов цементного камня

показал, что структура цементного камня с добавкой отличается от контрольного (бездобавочного) (рисунок 3.42) наличием в трещинах и порах дополнительного количества новообразований в виде плотных скоплений волокнистых кристаллов, морфология которых идентична гидросиликатам кальция типа CSH(B). 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.

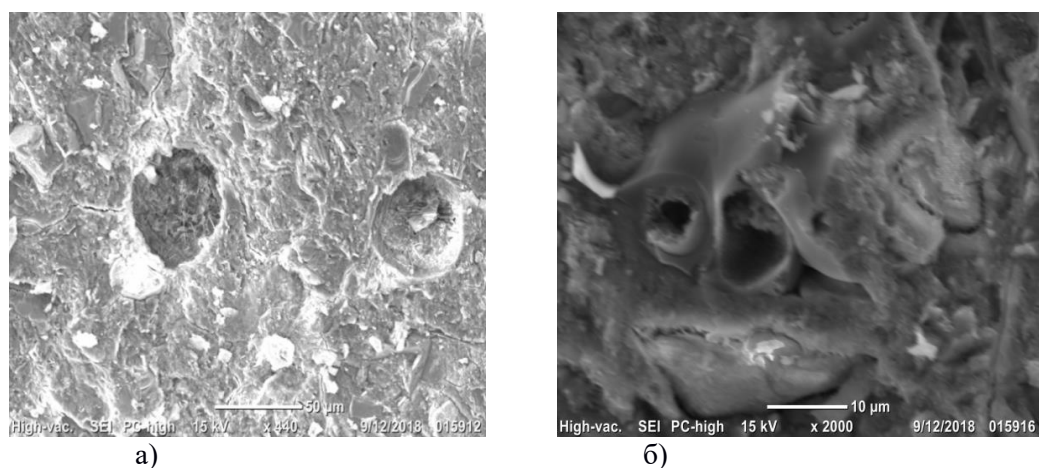


Рисунок 3.40. Электронно-микроскопический анализ модифицированного цементного камня полифункциональной добавкой на поверхности скола: а) $\times 400$; б) $\times 2000$

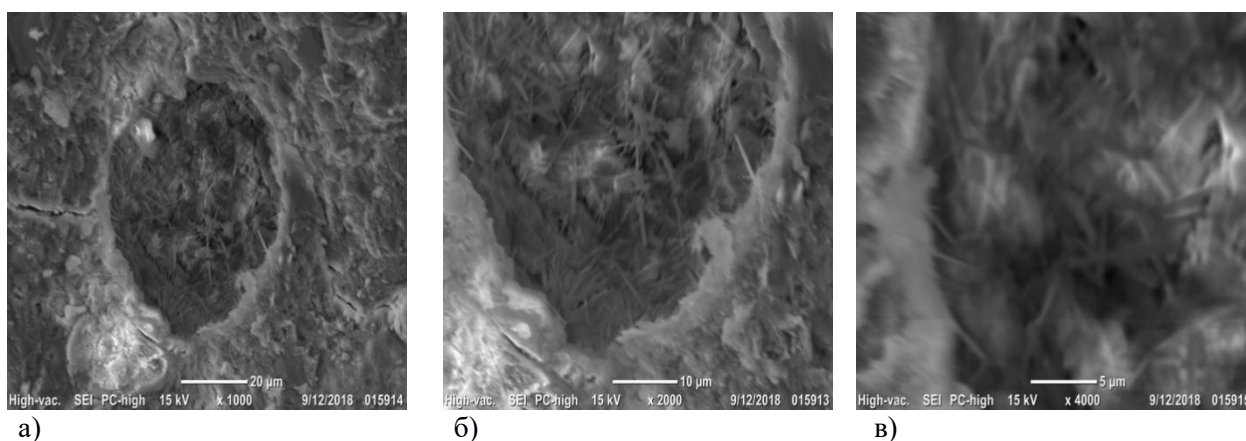


Рисунок 3.41. Электронно-микроскопический анализ модифицированного цементного камня полифункциональной добавкой порового пространства: а) $\times 1000$; б) $\times 2000$; в) $\times 4000$,

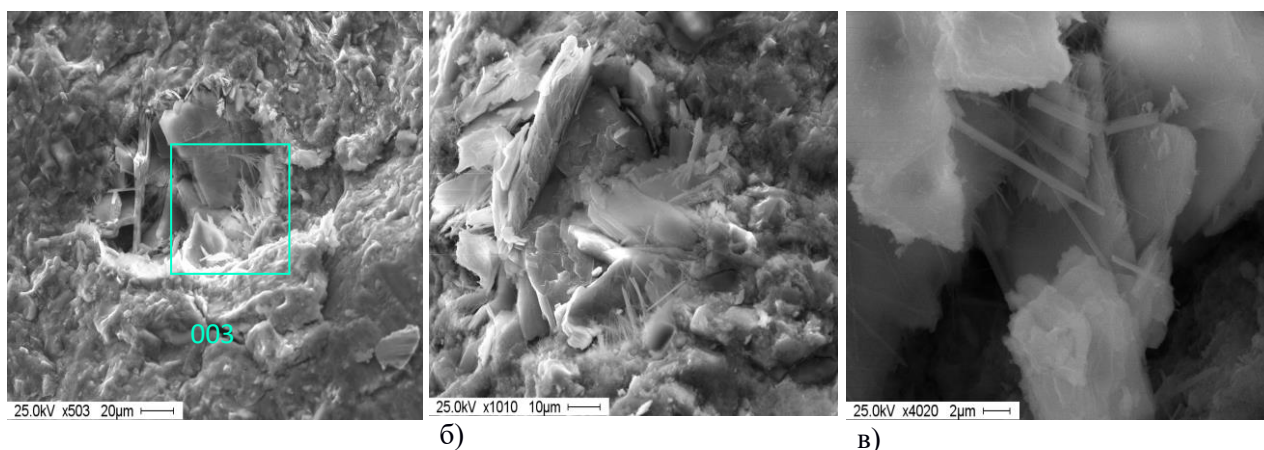


Рисунок 3.42. Электронно-микроскопический анализ бездобавочного цементного камня:
а) x1000; б) x2000; в) x4000

Проведенные исследования позволили сделать вывод об эффективности разработанной полифункциональной добавки. Механизм действия многоуровневой полифункциональной добавки объясняется сбалансированным соотношением компонентов, как по их химическому составу, так по дисперсности, в соответствии с принципами полидисперсного соответствия и вещественного подобия. Синергизм действия добавки обеспечивает повышенные характеристики цементного вяжущего вместе со снижением стоимости конечного материала за счет использования компонентов местных ресурсов и вторичных продуктов.

Так как в технологии получения композиционных материалов с микро- и ультрадисперсными добавками на основе цемента существует проблема обеспечения однородности полученных результатов, в работе проведены исследования по оценке влияния способов приготовления модифицированных цементных смесей с использованием полифункциональной добавки. Влияние способов перемешивания и последовательности введения полифункциональной добавки на свойства цементного камня оценивалось по критерию коэффициента вариации и прочности цементного камня.

Сравнивались следующие способы получения однородного вяжущего с полифункциональной добавкой:

1. перемешивание в смесителе: добавка + 5 % цемента;

2. перемешивание в смесителе: добавка + 10 % цемента;
3. перемешивание в смесителе: добавка + 20 % цемента;
4. перемешивание в смесителе: добавка + 95 % цемента.

Для составов 1-4 после перемешивания в течение заданного времени в смесителе оставшийся цемент добавляли в модифицированную смесь и перемешивали еще одну минуту. Перемешивание производилось в лабораторном смесителе (смеситель гравитационный «Турбала»). В каждом из предложенных способов варьировалось время перемешивания добавки с цементом. После перемешивания готовились образцы цементного камня размером 20*20*20 мм, которые испытывались на прочность. Коэффициент вариации по прочности показан в таблице 3.14.

Таблица 3.14. Характеристики способов модифицирования цементного вяжущего

Показатель	ПД+5 % цемента				ПД+10 % цемента				ПД+20 % цемента				ПД+95 % цемента			
Время перемешивания, сек	10	20	30	60	10	20	30	60	10	20	30	60	10	20	30	60
Коэффициент вариации	6,9	6,7	6,0	6,8	6,0	6,8	6,4	6,3	6,3	6,1	5,0	4,9	6,0	5,1	5,3	5,4

Анализ данных, представленных в таблице 3.13, показал, что по критерию снижения коэффициента вариации можно рекомендовать третий способ приготовления модифицированного полифункциональной добавкой цемента: предварительное перемешивание в смесителе части цемента (20 % от его массы) с добавкой в течение 30 секунд, что обеспечит более стабильные показатели прочности модифицированного цементного камня.

Выводы по главе 3

1. Добавка нано-SiO₂ (размер частиц до 40 нм) в количестве 0,03 % от массы цемента повышает прочность при сжатии цементного камня до 32 % (90 МПа) по сравнению с контрольными образцами, что связано с образованием дополнительного количества высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция и увеличением центров кристаллизации на первичной стадии гидратации цемента, а также является инициатором формирования структуры и прочностных свойств в системе «нано-SiO₂ – микродисперсный компонент – цемент».
2. Разработаны комплексные (двухкомпонентные) модифицирующие добавки на основе нано-SiO₂, микрокремнезема, микрокальцита и термомодифицированного торфа (МТ-600). Исследовано их влияние на возможность регулирования структуры и свойств цементного камня и мелкозернистого бетона.
3. Комплексная добавка, состоящая из 5 % МК и 0,03 % нано-SiO₂, повышает прочность цементного камня до 55,6 % (106 МПа) по сравнению с контрольными образцами. В гидратированном цементе идентифицируются пики низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(B), C₃S₂H₃, пики тоберморитоподобных соединений C₅S₆H₅, обеспечивающие повышенные показатели прочности цементного камня.
4. Комплексная добавка, состоящая из 5 % микрокальцита и 0,03 % нано-SiO₂, позволяет сократить количество цемента на 5 %, повысить прочность на сжатие на 47,7 % (100,6 МПа). С введением комплексной добавки на основе нанодиоксида кремния и микрокальцита в гидратированном цементе идентифицируются дополнительные пики низкоосновных гидросиликатов кальция, появляются пики тоберморитоподобных соединений, трускоттит, гидрокарбосиликаты.
5. Комплексная добавка, состоящая из МТ-600 и Ts38 (0,5 % и 0,03 % соответственно), повышает прочность цементного камня на сжатие до 46,6 % (94 МПа), на изгиб до 29 % (5,9 МПа), а ее гидрофобно-гидрофильные свойства

обеспечивают пластифицирующий эффект. Минерал-органические комплексы добавки адсорбируются на поверхности зерен цемента и, выполняя функцию центров кристаллизации, способствуют интенсификации процессов твердения вяжущего, что объясняется формированием дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция и связыванием СаО функциональными группами минерал-органических комплексов, присутствующих в добавке МТ-600.

6. Предложенный состав многоуровневой полифункциональной добавки для мелкозернистого бетона при совместном действии компонентов **нано-SiO₂** микрокремнезема, МТ-600 и микрокальцита (МК – 45,2 %; МСа – 45,1 %; МТ-600 – 9,1 %; Ts38 – 0,6 %) в количестве 5 % от массы цемента обеспечил повышение прочности на сжатие цементного камня до 117,3 МПа, на изгиб до 12,5 МПа, снижение водопотребности на 5 %, ускорение сроков схватывания (начало – на 20 мин, конец – на 5 мин). Введение полифункциональной добавки повышает прочность при сжатии цементного камня на 38,6 % в ранние сроки твердения (3 суток), в 7 суток – до 31,3 %, в 28 суток – на 72,2 % по сравнению с контрольными образцами. На ранних стадиях гидратации цемента полифункциональная добавка структурирует матрицу цементного камня, взаимодействуя с продуктами гидратации цемента, что приводит к образованию дополнительного объема новообразований, способствует образованию стабильных гидроалюминатов кальция и низкоосновных гидросиликатов кальция. В составе полифункциональной добавки присутствуют органические вещества с волокнистой структурой, что и приводит к повышению прочности при изгибе образцов с ПД.

Глава 4. Состав и свойства мелкозернистого бетона с полифункциональной добавкой

Анализ литературных данных по вопросам проектирования состава бетонной смеси, представленных в главе 1, позволил сделать вывод о том, что мелкозернистые бетоны с высокими эксплуатационными свойствами характеризуются прочностью при сжатии свыше 52 МПа, класс В40, морозостойкостью не ниже F300, водонепроницаемостью не менее W10. Свойства бетона зависят от его состава, структуры и условий эксплуатации. Улучшение и стабильность свойств бетонной смеси и готовых строительных изделий достигаются следующими технологическими факторами:

- обоснованным выбором компонентов бетонной смеси;
- проектированием состава бетонной смеси, обеспечивающего плотную и однородную структуру и требуемые характеристики МЗБ;
- технологией производства МЗБ, обеспечивающей получение бетона требуемых физико-механических характеристик.

В работе была принята физическая модель формирования структуры бетона (рисунок 4.1). Различные значения размеров всех частиц и их удельных поверхностей предполагают возможность выстраивания по принципу «снизу вверх», а модифицированное полифункциональной добавкой цементное тесто обволакивает частицы заполнителей, что обеспечивает повышение плотности упаковки компонентов бетона. Используемый для мелкозернистого бетона заполнитель с размером частиц менее 5 мм увеличивает удельную поверхность и межзерновую пустотность заполнителя в бетонной смеси. Для получения равноподвижных бетонных смесей однородной структуры, по сравнению с бетоном на крупном заполнителе, требуется на 15-25 % увеличивать расходы воды и цемента, что приводит к повышенной усадке бетона.



Рисунок 4.1. Физическая модель формирования структуры бетона

Ранее применение таких бетонов сдерживалось из-за жестких требований к качеству получаемого материала. В последние годы в технологии получения мелкозернистых бетонов широко применяются многокомпонентные композиционные вяжущие, имеющие в своем составе эффективные добавки - модификаторы структуры и свойств бетона, а также тонкодисперсные минеральные наполнители. Модификация цементной матрицы добавками широкого спектра действия и использования заполнителя высокого качества являются предпосылками для получения мелкозернистого бетона с плотной упаковкой. Современные технологические приемы, переход от традиционных бетонных смесей к многокомпонентным составам с комплексами модифицирующих добавок позволили снизить расход воды и цемента в мелкозернистых смесях и уменьшить усадку материала, получая в ряде случаев безусадочные мелкозернистые бетоны с высокими физико-механическими характеристиками [120].

4.1 Разработка алгоритма проектирования состава бетонной смеси с максимально плотной упаковкой

Разработка эффективных методов проектирования состава бетона с учетом минимизации показателя межзерновой пустотности дисперсных материалов имеет большую научную и практическую значимость.

С теоретической точки зрения важным моментом является понимание причинно-следственных связей между свойствами исходных материалов и показателями качества бетонной смеси и набравшего прочность бетона: удобоукладываемости, прочности на сжатие и т.д. Известно, что характеристики затвердевшего бетона зависят от вида и свойств вяжущего, вида и качества заполнителя, соотношения компонентов и структуры бетона. Свойства вяжущего регулируются введением различных модифицирующих добавок, в том числе влияющих на плотность структуры цементного камня, а для формирования плотной, однородной структуры бетона большое значение имеет гранулометрический состав заполнителей. Поэтому учет при проектировании состава МЗБ гранулометрического состава всех дисперсных компонентов, влияющих на плотность затвердевшего бетона, является актуальной задачей. Известны различные варианты «оптимальной» гранулометрии заполнителей: кривые Фуллера, Андреасена и другие, в том числе учитывающие взаимодействие частиц между собой [198]. Помимо размера частиц важными параметрами являются значения площади поверхности заполнителя, текстура поверхности и форма зерен, влияющие на водопотребность бетонной смеси, а также расход цементного теста, обволакивающего зерна заполнителя.

Основными физическими параметрами бетонной смеси, посредством которых можно регулировать ее реологические свойства, являются эффективная толщина обмазки зерен заполнителей цементным тестом и его вязкость. Толщина обмазки как важный технологический параметр, определяющий свойства бетонной смеси, рассматривался различными специалистами ранее,

например, в работах [175, 205-207]. Современные исследователи, в частности, Р. А. Cundall [207], вновь обратили внимание на этот параметр, поскольку его введение в методику расчета подбора состава бетона позволяет проводить наглядную многоуровневую – на макро-, мезо- и микроуровнях – физическую интерпретацию и управлять механизмом формирования реологических свойств бетонных смесей. На микроуровне формирования структуры бетонной смеси цементное тесто рассматривается как результат взаимодействия минеральных наполнителей, химических добавок, воды и частиц цемента. То есть все дисперсные частицы, имеющие размер ниже порогового значения, за которое можно принять условно 75 мкм [199], при затворении водой образуют квазисплошную среду, обладающую определенной вязкостью. Плотность упаковки зерен цемента, наполнителей, а также удельная поверхность этих частиц при заданном расходе воды и добавок определяют значение вязкости цементного теста. При этом считается, что для того, чтобы цементное тесто имело подвижность, эквивалентную его нормальной густоте, необходимо, чтобы образовывался некоторый избыток воды для формирования тонкого слоя смазки между дисперсными частицами, уменьшающий коэффициент трения.

На мезоуровне структуру бетона можно рассматривать как квазисплошную среду, состоящую из цементного теста, заполняющего пустоты между зернами наполнителей и формирующего эффективную толщину обмазки (обволакивания) вокруг этих зерен, и частиц самого наполнителя. Функция обмазки сводится к уменьшению коэффициента трения между дисперсными частицами.

Смесь цементного теста и наполнителя в том случае, когда размер зерен не превышает 3-5 мм [199], можно рассматривать как растворную смесь с определенной вязкостью и связностью.

В работах [22, 164, 175, 194-199] авторами F. De Larrard, A.K.H. Kwan, В.В. Беловым и др. представлены различные методики расчета состава бето-

на. Установлено, что существующие в настоящее время методики расчета состава бетона не в полной мере учитывают характеристики заполнителей и толщину обмазки зерен цементным тестом. В связи с этим актуальной задачей является модернизация метода подбора состава мелкозернистого бетона с целью учета новых экспериментальных данных по влиянию свойств дисперсных материалов с размером зерен до 5 мм на состав бетона. Было предложено использовать модернизированную модель плотности упаковки компонентов бетона – Compressible Packing Model (CPM) [152], учитывающую индекс компактности сыпучих материалов K ; кривую распределения частиц по размерам, коэффициенты их взаимодействия (функции α , функция β) и критический диаметр раздвижки зерен заполнителей (x_0) и толщину обмазки их цементным тестом. Состав бетонной смеси проектируется исходя из заданной прочности бетона.

Индекс компактности (K) – это отношение виртуальной плотности упаковки смеси к реальной. Под виртуальной плотностью понимается плотность упаковки компонентов бетонной смеси в предельно плотном состоянии – β , под реальной – плотность упаковки компонентов бетонной смеси в рыхлонасыпном или виброуплотненном состоянии – α . На рисунке 4.2 представлены три типа состояния сыпучего материала на примере зерен одного размера: предельно плотное состояние, как правило, недостижимое на практике, когда все зерна занимают положения, соответствующие минимально возможной пустотности; виброуплотненное состояние, например, в жестких бетонных смесях после вибропрессования, и рыхлонасыпное. Плотность упаковки компонентов бетонной смеси в предельно плотном состоянии можно отнести к виртуальной, так как на практике достичь ее невозможно, при этом индекс компактности $K = \infty$. Плотность упаковки и, соответственно, индекс компактности в рыхлонасыпном состоянии в этом случае будут иметь наименьшие значения.

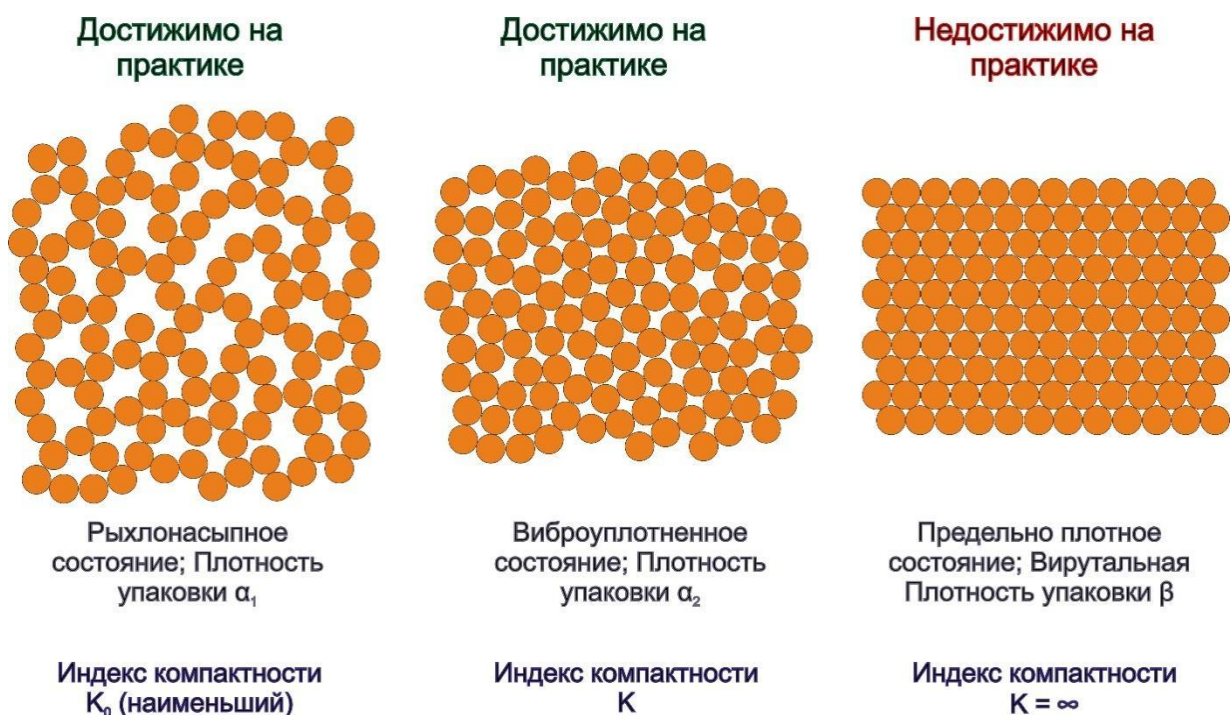


Рисунок 4.2. Возможные состояния сыпучего материала: рыхлонасыпное, виброуплотненное и максимально возможное плотное состояние

Полидисперсная система. Любая полидисперсная система может быть представлена в виде совокупности разного количества фракций, каждая из которых условно может быть принята как монодисперсная. Схематично полидисперсная система как смесь зерен различных размеров представлена на рисунке 4.3.

В общем случае каждой фракции соответствует характерная виртуальная плотность упаковки. Очевидно, что чем больше будет набор сит разного диаметра, тем больше можно выделить фракций из исходного материала и тем точнее будет анализ плотности упаковки смеси. При формировании плотной упаковки дисперсных частиц необходимо учитывать **коэффициенты взаимодействия частиц** при раздвижке и разрыхлении. Разрыхление мелкой фракции возникает вокруг крупной частицы, когда она «встраивается» в матрицу из мелких зерен. В свою очередь, раздвижка зерен возникает, наоборот, когда частица меньшего размера не помещается целиком в пустоты

между крупными зернами, т.е. матрица из крупных зерен вынуждена будет «раздвинуться» на некоторую величину (рисунок 4.3).



Рисунок 4.3. Разложение полидисперсного материала в виде совокупности монодисперсных частиц

В литературных источниках [194, 175] рассмотрены эффекты раздвижки зерен заполнителя, например, в системах заполненно-раздвинутого типа. В зависимости от относительного соотношения диаметров мелких и крупных зерен $x = \frac{d_2}{d_1}$, где d_2 – диаметр мелких зерен, d_1 , соответственно, крупных, геометрическое взаимодействие между частицами описывается с помощью двух специальных функций $a(x, \beta)$, $b(x, \beta)$, общий вид которых определен в работе [205-207], где β – виртуальная плотность упаковки. Для упрощения методики расчетов принимаем условие, что виртуальная плотность упаковки мелкой и крупной фракций в модельной бидисперсной смеси одна и та же (рисунок 4.3).

Критический диаметр раздвижки зерен x_0 – это отношение диаметра мелкой фракции к диаметру крупной, начиная с которого мелкое зерно свободно умещается в пустотах более крупных. На рисунке 4.4 представлены эффекты взаимодействия зерен дисперсных частиц. Этот параметр является некоторой эмпирической интегральной характеристикой, зависящей от формы и текстуры поверхности частиц. Критический диаметр x_0 задается в зависимости от формы зерен, например, для сферических частиц $x_0 = 0,2$, для песка/щебня с зернами окатанной формы $x_0 = 0,05-0,10$, для частиц угловатой формы $x_0 = 0,01-0,05$.

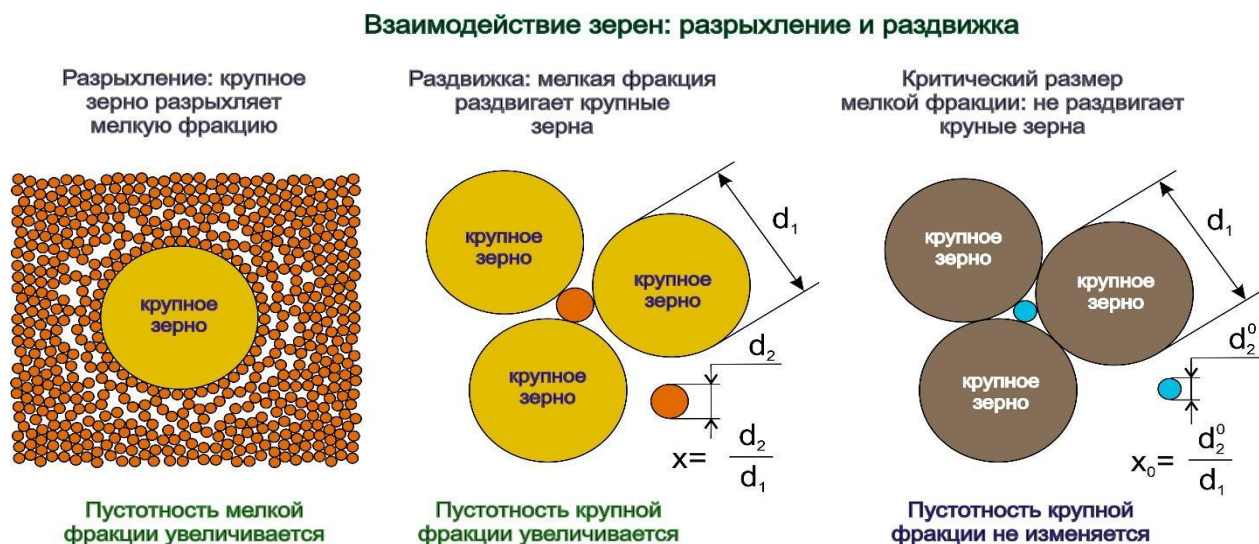


Рисунок 4.4. Эффекты взаимодействия зерен на примере бинарной смеси: раздвижка, описываемая с помощью функции α ; разрыхление – функция β ; критический диаметр мелкой фракции, начиная с которого раздвижка отсутствует, зависящий от формы зерен x_0 .

С учетом представленных данных модель *СРМ* для расчета плотности упаковки компонентов бетонной смеси (Φ) может быть описана уравнениями 4.1 и 4.2 [175]:

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{y_i / \beta_i}{1/\Phi - 1/\gamma_i}, \quad (4.1)$$

где n – количество фракций в смеси, i – номер частной фракции, β_i – виртуальная плотность упаковки монодисперсной смеси (i -й фракции), y_i – объемная доля – i фракции, γ_i – виртуальная плотность упаковки смеси при доминировании – i фракции, Φ – фактическая (реальная) плотность упаковки, K – индекс компактности. Уравнение для расчета виртуальной плотности упаковки γ_i имеет следующий вид:

$$\frac{1}{\gamma_i} = \sum_{j=1}^{i-1} \left[1 - b_{ij} \left(1 - \frac{1}{\beta_j} \right) \right] y_j - \sum_{j=i+1}^n \frac{a_{ij}}{\beta_j} y_j + \frac{y_i}{\beta_i}, \quad (4.2)$$

где a_{ij} , b_{ij} – коэффициенты, определяющие эффекты «разрыхления» и «упорядочивания» [194].

Решая последовательно уравнения (4.1) и (4.2), получаем искомое значение плотности упаковки для системы из произвольного количества фракций с произвольным количеством исходных компонентов бетонной смеси.

Для разработки методов оптимизации состава бетонной смеси с использованием модели *СРМ* был предложен алгоритм ее проектирования с калибровкой параметров, применимый для любого дисперсного материала, на основе экспериментальных данных по насыпной и истинной плотностям. Алгоритм позволяет определить все параметры модели, исключая ситуацию вольной интерпретации полученных расчетных результатов [198]. Основная цель предложенного алгоритма состоит в определении взаимно однозначного отображения любого многокомпонентного материала, как набора модельных бидисперсных материалов с определенными коэффициентами взаимодействия и единой виртуальной плотностью упаковки, что позволит обеспечить сходимость расчетных процедур для параметров модели *СРМ*. Схема предложенного алгоритма калибровки параметров модели представлена на рисунке 4.5 и состоит из следующих последовательных шагов:

Схема расчета (алгоритм) параметров модели СРМ

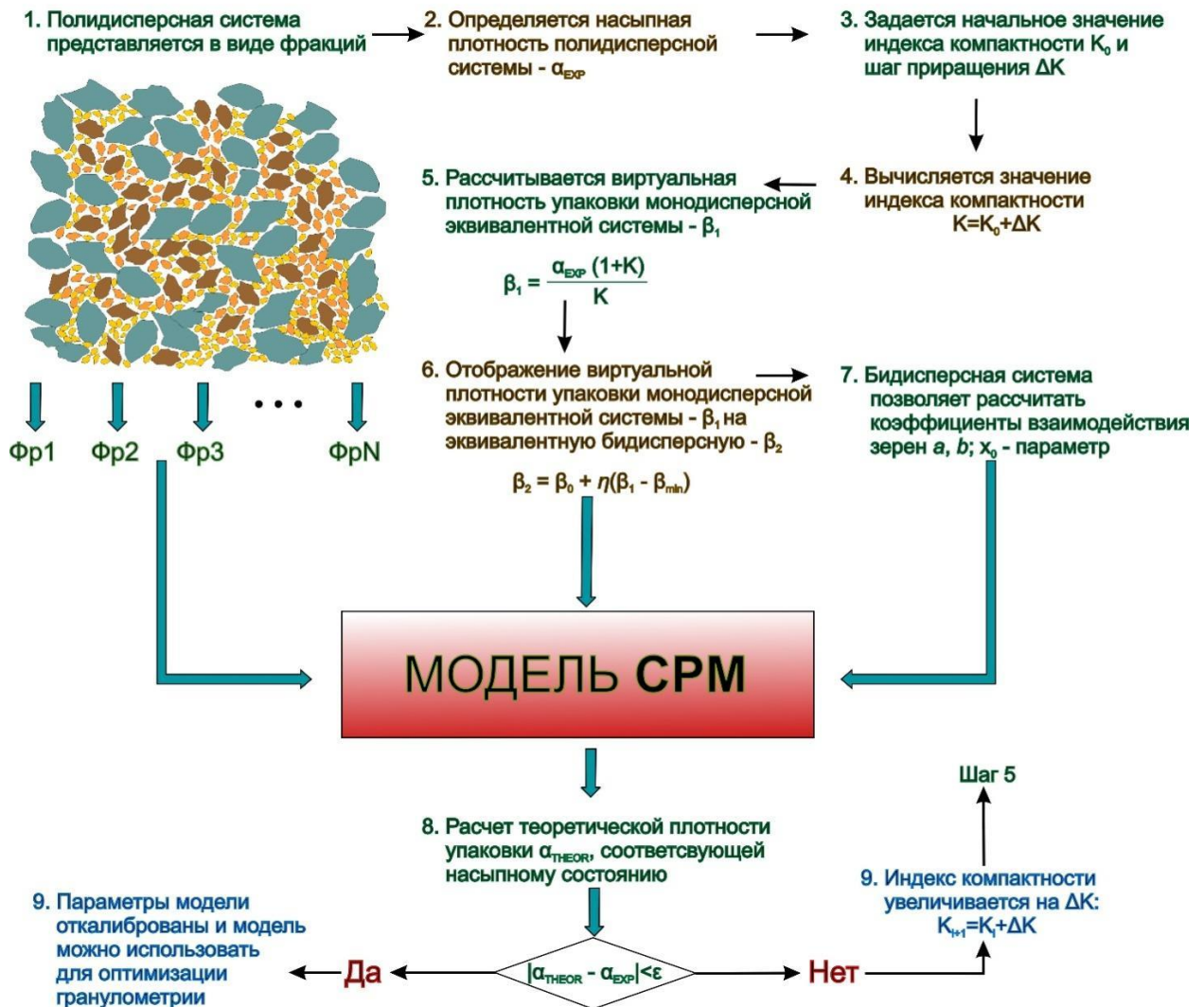


Рисунок 4.5. Алгоритм расчета параметров модели СРМ для калибровки многокомпонентных систем

1. На первом этапе определяется фракционный состав исходных материалов, определяется насыпная и истинная плотности для каждой фракции. Рассчитывается плотность упаковки смеси, которая зависит от ее состояния (рыхлонасыпное, виброуплотненное) по формуле $\alpha_K = k\alpha_0$, где α_0 – плотность упаковки рыхлонасыпного состояния, $\alpha_0 = \rho_{\text{нас}}/\rho_{\text{ист}}$, где $\rho_{\text{нас}}$, $\rho_{\text{ист}}$ – насыпная и истинная плотности, k – коэффициент относительного уплотнения (для виброуплотненного состояния без пригруза в среднем равен 1,10 – 1,14, с пригрузом 1,15 – 1,20);

2. На втором шаге рассчитывается виртуальная плотность упаковки эквивалентной монодисперсной системы по формуле:

$$\beta_1 = \frac{\alpha_K(1+K)}{K},$$

где K – текущее значение индекса компактности. На первой итерации (далее номер итерации будет обозначаться – n) задается минимальное значение индекса компактности $K_0 = 1.0$, и шаг приращения индекса компактности ΔK (например – 0,001);

3. Расчет виртуальной плотности упаковки эквивалентной бидисперсной системы производится по формуле:

$$\beta_2 = \beta_0 + \eta(\beta_1 - \beta_{\min}),$$

где $\beta_0 = 0,65$ – минимальное значение виртуальной плотности упаковки бидисперсной системы [194], $\beta_{\min} = 0,536$ – минимальное значение виртуальной плотности упаковки монодисперсной системы [81], $\eta = (0,734 - 0,65)/(1,0 - 0,536) = 0,181$ – коэффициент перехода от моно к бидисперсной системе, 0,734 – максимальное значение виртуальной плотности упаковки бидисперсной системы [194], 1,0 – монодисперсной.

4. Используя эквивалентную бидисперсную модель рассчитываются коэффициенты взаимодействия всех фракций, входящих в исходную полидисперсную систему, при этом виртуальная плотность упаковки β_2 является единой для всех фракций; x_0 – критический диаметр, задаваемый исходя из геометрических характеристик зерен, например, для сферических частиц $x_0 = 0,2$, для песка/щебня с зернами окатанной формы $x_0 = 0,05 - 0,10$, для частиц угловатой формы $x_0 = 0,01 - 0,05$;

5. Для установленного набора фракций, виртуальной плотности упаковки β_2 и текущего значения индекса компактности K рассчитывается теоретическое значение плотности упаковки $\alpha_{теор}$ и сравнивается со значением α_K , определенным в п. 1. Если теоретическое и

экспериментальное значение отличаются не более чем на величину погрешности ε , то считаем, что модель *СРМ* для расчета плотности упаковки откалибрована (т.е. ее параметры «настроены» в соответствии с данным материалом) для работы с конкретным материалом;

6. Если значения отличаются на величину больше, чем ε , то необходимо найти другие значения индекса компактности K и виртуальной плотности упаковки β_2 . В этом случае следующий алгоритмический шаг идет в п. 3 и далее по циклу, где новое текущее значение индекса компактности K рассчитывается по формуле $K = K_n = K_{n-1} + \Delta K$, n – номер итерации.

Применяя данный алгоритм для дисперсных материалов, которые планируется использовать в работе, получаем для каждого из них свои параметры – K , β . Параметры модели для смесей из применяемых материалов получают путем взвешенного усреднения параметров для каждого материала. Весовой коэффициент r равен массовой или объемной доле дисперсного материала в исходной смеси.

Используя математический аппарат расчета плотности упаковки смеси дисперсных материалов, предложена расчетно-экспериментальная методика определения состава бетона, позволяющая эффективно использовать данные структурно-технологических характеристик заполнителей. С этой целью необходимо проектируемую бетонную смесь представить в виде двух составляющих: цементное тесто + заполнители. К заполнителям будем относить все частицы, имеющие размер больше, чем 75 мкм. Это значение условно, однако имеются экспериментальные работы [199], в которых показано, что начиная ориентировочно с этого значения размеров частиц и далее при его уменьшении большую роль в формировании микроструктуры бетонной смеси играют поверхностные явления (силы Ван-дер-Ваальса и др.). Кроме того, взаимодействуя с водой, мелкие частицы образуют с ней единый конгломерат. Для более крупных частиц главным фактором, определяющим их взаимодействие, является сила трения между ними, зависящая от площади

контакта зерен. В модели *СРМ* для расчета плотности упаковки зерен заполнителя трение между ними учитывается через интегральный показатель – индекс компактности, а геометрическое взаимодействие сводится к определению коэффициентов раздвижки и разрыхления. Цементное тесто аккумулирует в себе все частицы размером меньше 75 мкм: микрозаполнители, химические добавки и т.д. Кроме перечисленного, к уровню цементного теста также отнесены воздушные поры. Для описания реологических свойств бетонной смеси в рамках предлагаемой методики необходимо иметь информацию о вязкости цементного теста, которая зависит от химических добавок, воды, воздуха, микро – наноразмерных частиц твердой фазы и их взаимодействия. Проектирование состава бетона с требуемыми физико-механическими характеристиками (заданной прочностью, морозостойкостью, водонепроницаемостью и др.) сводится к двум отдельным задачам: определение состава цементного теста с заданной вязкостью (или скоррелированной с ней величиной, например, диаметром расплыва конуса) и прочностью цементного камня, и определение оптимального соотношения заполнителей для обеспечения требуемых физико-механических характеристик бетона. Задача по определению состава и свойств цементного камня решена в главе 3 настоящей работы. Предложен оптимальный состав модифицированного цементного камня с заданными физико - механическими характеристиками и плотной структурой. Структура бетонной смеси может быть представлена, как однородная смесь зерен заполнителей различных фракций и цементного теста, расходуемого на заполнение пустот между зернами заполнителя и их обмазку. Толщина обмазки зерен заполнителя цементным тестом является входным параметром. Значение толщины обмазки зерен заполнителя цементным тестом можно определить как количество цементного теста $V_{цт}$ за вычетом объема межзерновых пустот $V_{пуст}$, отнесенное к площади поверхности зерен заполнителя, S [4.3]:

$$h = \frac{V_{\text{цт}} - V_{\text{пуст}}}{S} \quad (4.3)$$

С учетом (4.3), основываясь на методе абсолютных объемов расчета состава бетонной смеси, имеем следующую систему уравнений, для определения расхода материалов на 1 м³ бетонной смеси (4.4-4.9):

$$1 = V_3^{\text{ТВ}} + V_{\text{цт}}^{\text{пуст}} + V_{\text{цт}}^{\text{пл}}; \quad (4.4)$$

$$V_3^{\text{ТВ}} = \frac{m_1}{\rho_1^{\text{И}}} + \frac{m_2}{\rho_2^{\text{И}}} + \dots + \frac{m_n}{\rho_n^{\text{И}}}; \quad (4.5)$$

$$V_{\text{цт}}^{\text{пуст}} = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} V_3^{\text{ТВ}}, \quad \varepsilon = \frac{V_{\text{пуст}}}{V_{\text{полн}}}; \quad (4.6)$$

$$V_{\text{цт}}^{\text{пл}} = h S_{\text{уд}} M, \quad M = m_1 + m_2 + m_n; \quad (4.7)$$

$$V_{\text{цт}} = V_{\text{цт}}^{\text{пуст}} + V_{\text{цт}}^{\text{пл}} = \text{Ц} \left(\text{В/Ц} + \frac{1}{\rho_{\text{ц}}^{\text{И}}} \right); \quad (4.8)$$

$$r_1 = \frac{m_1}{M}; \quad r_2 = \frac{m_2}{M}; \quad \dots \dots; \quad r_n = \frac{m_n}{M}, \quad (4.9)$$

где $V_3^{\text{ТВ}}$ – объем зерен заполнителей, м³;

$V_{\text{цт}}^{\text{пуст}}$ – объем цементного теста, заполняющего пустоты заполнителя, м³;

$V_{\text{цт}}^{\text{пл}}$ – объем цементного теста, обволакивающего зерна заполнителя, м³;

m_i – расход i -го заполнителя на 1 м³ бетонной смеси, кг;

$\rho_i^{\text{И}}$ – истинная плотность зерен i – го заполнителя, кг/м³;

$V_{\text{пуст}}$ – объем пустот, м³;

$V_{\text{полн}}$ – полный объем, занимаемый смесью заполнителей, м³;

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

$S_{\text{уд}}$ – величина удельной площади поверхности смеси заполнителей, кг/м²;

$\rho_{\text{ц}}^{\text{И}}$ – истинная плотность цемента, кг/м³;

r_i – массовая доля i – го заполнителя;

в/ц – водоцементное отношение.

В зависимости от поставленной задачи систему уравнений можно решать для определения различных параметров бетонной смеси. Задаваясь показателями бетонной смеси и бетона (подвижностью и прочностью), используя математический инструмент, позволяющий более точно и достоверно учитывать характеристики толщины обмазки зерен заполнителей цементным тестом, можно получить более точное и достоверное прогнозируемое значение прочности бетона.

Например, задавая водоцементное отношение, массовые доли каждого заполнителя и толщину обмазки зерен, можно определить расход всех материалов, входящих в смесь, для получения бетона с заданными физико-механическими характеристиками. Или, наоборот, задавая расход компонентов, можно определить толщину обмазки цементным тестом зерен заполнителя и далее использовать ее как ориентир для последующих расчетов, соответственно, увеличивая (если нужно получить более подвижную смесь) или уменьшая ее. Все эти закономерности легли в основу разработки программного комплекса *T-sim*¹ [172, 208] для проектирования состава бетонных смесей [152].

Для расчета состава бетонной смеси с учетом модели плотности упаковки зерен заполнителей использованы компоненты, характеристики которых представлены в главе 2. Гранулометрический состав заполнителей, истинная и насыпная плотности в рыхлонасыпном состоянии приведены в таблице 4.1.

¹ При разработке программного комплекса *T-sim* использованы экспериментальные данные, полученные автором (Приложение 1)

Таблица 4.1. Характеристики заполнителей

Заполнитель	Размер ячеек сит, мм (частные остатки на ситах, %)							Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³
	5,0	2,5	1,25	0,63	0,32	0,16	Дно		
Отсев щебня	0,0	71,4	10,6	13,2	4,8	0	0,0	2630	1430
Песок	0	0,5	1,0	5,7	69,0	21,0	3,6	2600	1390

В рецептурах состава бетона использовали два вида цементного теста, 1 – контрольный и 2, разработанный и исследованный в главе 3 (цемент + полифункциональная добавка (ПД) в количестве 5 % от массы цемента). В качестве начального значения толщины обмазки зерен цементным тестом условно принято 10 мкм.

На первом этапе рассчитывалась плотность упаковки (или межзерновая пустотность) и соотношение смеси песка и щебня при массовой доле песка $r = 0,41$. Расчет выполнен с использованием алгоритма, представленного на рисунке 4.4 и реализованного в программном комплексе *T-sim* при заданных индексе компактности $K = 1,12$ и критическом диаметре раздвижки зерен $x_0 = 0,02$. На рисунках 4.6 – 4.7 представлены примеры расчетных рецептов жестких бетонных смесей (ОК – 4) в программном комплексе *T-sim*.



Рисунок 4.6. Проектирование контрольного состава бетонной смеси [172, 208]



Рисунок 4.7. Проектирование состава смеси модифицированной бетонной смеси [172, 208]

Результаты расчета определяют прочность затвердевшего бетона в 7 и 28 суточном возрасте и расход материалов на 1 м³ бетонной смеси для двух составов жестких смесей (таблица 4.2), учитывая величину толщины обмазки зерен $h = 10$ мкм и водоцементное отношение $в/ц = 0,36$ и $0,35$, соответственно.

Таблица 4.2. Расчетные составы жестких бетонных смесей на 1 м³

Отсев щебня, кг	Песок, кг	Цемент, кг	До- бавка, кг	h, μm	ОК, см	В/Ц	г	Проч- ность бе- тона, 28 сут, МПа	Класс бетона
947	671	546	-	10	4	0,36	0,41	46	B35
963	680	537	26,85	10	4	0,35	0,41	65	B50

Для увеличения области применения мелкозернистого бетона были запроектированы составы с пластифицирующей добавкой на контрольном и модифицированном цементе для обеспечения высокой подвижности бетонной смеси (П4). В качестве пластификатора выбрана добавка «МС-POWERFLOW 7951». Толщину обмазки зерен заполнителя цементным тестом определяли с помощью программного комплекса *T-sim* с учетом значений активности цемента и расхода материалов. Составы смесей рассчитаны с применением программного комплекса *T-sim* [208]. На рисунках 4.8 – 4.9

приведены расчетные составы бетонных смесей. В таблице 4.3 приведен расход материалов на 1 м³ бетонной смеси.



Рисунок 4.8. Проектирование контрольного состава бетонной смеси [172, 208]

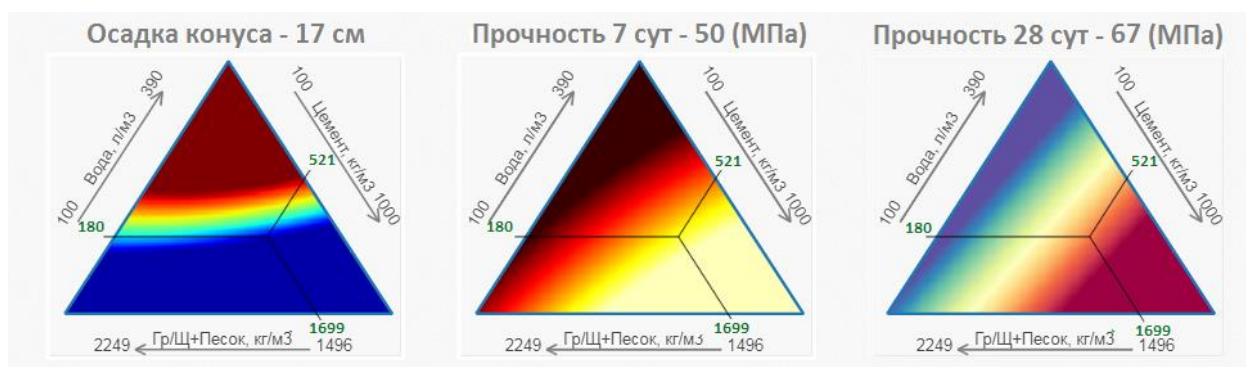


Рисунок 4.9. Проектирование состава модифицированной бетонной смеси [172, 208]

Таблица 4.3. Расчетные составы подвижных бетонных смесей

Отсев щеб- ня, кг	Песок, кг	Цемент, кг	ПД, кг	Пла сти фи- ка- тор, л	ОК, см	В/Ц	г	Прочность бетона, 28 суток, МПа	Класс бетона
1106,6	551,5	557,6	-	2,23	16	0,35	0,33	49	B35
1141	588	521	26,05	1,56	17	0,34	0,34	67	B50

Расчетным методом установлено, что применение многоуровневой полифункциональной добавки в составе вяжущего с учетом ее дисперсности, изменением площади поверхности твердой фазы и вязкости цементного теста позволит обеспечить повышение прочности бетона, что должно быть подтверждено экспериментальными исследованиями.

4.2 Исследование эксплуатационных характеристик мелкозернистого бетона модифицированного полифункциональной добавкой

Для проверки сходимости расчетных и экспериментальных данных по составам мелкозернистого бетона на лабораторных образцах был проведен комплекс исследований физико-механических свойств бетона. Составы бетонных смесей приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Составы бетонных смесей на 1 м³

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

Изготавливались образцы размером 10х10х10 см. Для каждого состава готовились не менее 20 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов на каждый срок твердения, коэффициент вариации не более 5 %. Кроме того, при производстве бетона важны не только определенные пропорции компонентов добавки, но и порядок введения их в смесь. ПД (полифункциональная добавка) в цементную матрицу нужно вводить до мелкого и крупного заполнителя. Это позволяет добавке равномерно распределиться по всему объему цементного камня. Если нарушить порядок введения ПД и добавить ее уже к смеси цемента и заполнителя, компоненты не смогут равномерно распределиться и ожидаемый эффект не будет достигнут. Пластификатор вводился в готовую смесь после воды затворения.

Образцы твердели при температуре $20\pm 5^{\circ}\text{C}$, относительной влажности $95\pm 5\%$, испытания проводились в лаборатории ИЦ «Стромтест» ТГАСУ. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 26633-2015 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия».

Прочностные характеристики образцов бетона определялись в 3, 7, 28 и 120 суток твердения. На рисунке 4.10 показаны сравнительные результаты набора прочности по времени твердения исследуемых составов.

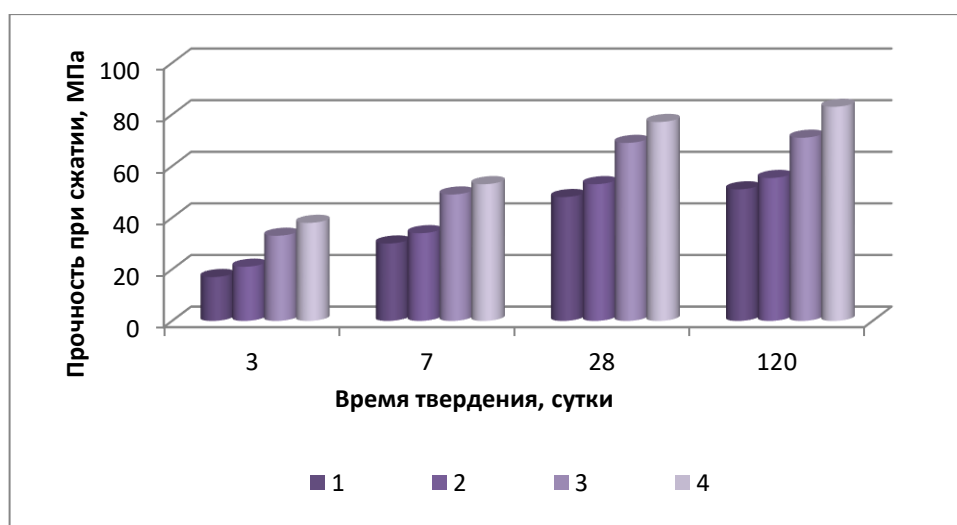


Рисунок 4.10. Кинетика набора прочности мелкозернистого бетона

Анализ экспериментальных данных на рисунке 4.10 показывает, что введение полифункциональной добавки и определение оптимального соотношения дисперсных компонентов в бетонной смеси (состав 3) обеспечивает увеличение прочности при сжатии мелкозернистого бетона в разные сроки твердения по сравнению с контрольными образцами (состав 1). В 3 сут – на 94 %, в 7 сут – на 63 %, в 28 сут – на 43 %, в 120 сут – на 39 %. Введение добавки пластификатора, совместно с ПД (состав 4), способствует увеличению прочностных показателей: в 3 сут – на 80 %, в 7 сут – на 55 %, в 28 сут – на 45 %, в 120 сут – на 49 % по сравнению с контрольным (состав 2).

По показателям прочности и подвижности были выбрали составы 2 и 4, на которых и проводились дальнейшие исследования

Водонепроницаемость контрольных и модифицированных образцов бетона определяли по ГОСТ 12730.5 на приборе для определения воздухопроницаемости-АГАМА-2Р. Результаты испытаний на водонепроницаемость контрольных и модифицированных образцов мелкозернистого бетона представлены на рисунке 4.11.

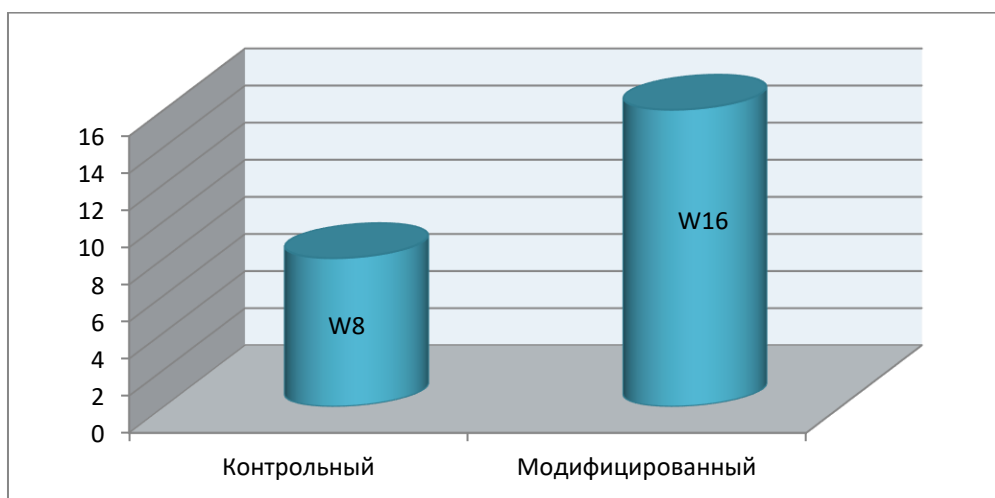


Рисунок 4.11. Результаты испытаний на водонепроницаемость образцов мелкозернистого бетона

Установлено, значительное повышение марки по водонепроницаемости у модифицированных бетонных образцов (W16) по сравнению с контрольными (W8). Повышение марки по водонепроницаемости может быть объяснено формированием более плотной структуры бетона за счет рационального подбора состава смеси, снижением открытой пористости.

При воздействии низких температур, попеременном «замораживании-оттаивании» наибольшую опасность для бетона представляет «свободная вода» в поровом пространстве, при замерзании внутри пор создается внутреннее давление. При многократных циклических воздействиях («замораживание-оттаивание») вследствие превращения «свободной воды» в порах в лед происходит медленное разрушение порового пространства и трещины.

Вода поступает в трещины, при дальнейшем испытании происходит расширение структуры бетона и внутренние разрушения. Добиться снижения в бетоне количества «свободной воды» можно за счет использования добавок, позволяющих снизить открытую пористость цементного камня и обеспечить плотную упаковку структуры бетона с высокой водонепроницаемостью. Кроме этого, варьировать количество «свободной воды» в бетоне можно за счет ускорения процесса гидратации, вследствие связывания ее в новообразованиях.

Морозостойкость контрольных и модифицированных образцов бетона определяли третьим ускоренным методом при многократном замораживании и оттаивании согласно ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости». Для испытаний на морозостойкость согласно ГОСТ 10060-2012 изготавливали контрольные и модифицированные образцы, которые насыщали 5 % раствором хлористого натрия перед замораживанием и испытанием на прочность. На стадии испытаний отбирали образцы бетона при количестве циклов, соответствующих промежуточной марке по морозостойкости (при которой были зафиксированы незначительные изменения массы в пределах 2 %, удовлетворяющие ГОСТ 10060-2012) и максимальному циклу, после которого произошли изменения в прочностных характеристиках бетона. Обработку результатов испытаний на прочность бетона для определения его марки по морозостойкости проводили согласно требованиям ГОСТ 10060-2012. На рисунке 4.12 представлены результаты испытания образцов мелкозернистого бетона на морозостойкость.

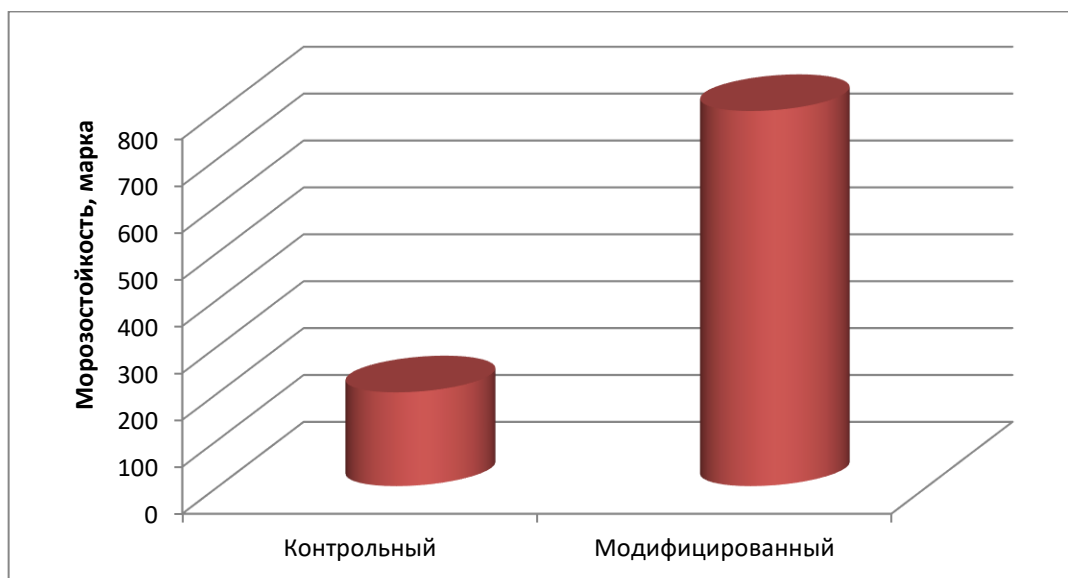


Рисунок 4.12. Морозостойкость мелкозернистого бетона с применением разработанных комплексных добавок

Образцы контрольного состава бетона выдержали 5 циклов испытаний на морозостойкость по третьему ускоренному методу, что соответствует марке F_{1200} , а бетон с ПД выдержал 27 циклов, что соответствует марке F_{1800} . Полученные результаты подтвердили получение повышенных эксплуатационных свойств мелкозернистых бетонов в результате формирования однородной, плотной структуры цементного камня и мелкозернистого бетона на различных масштабных уровнях за счет рационального подбора состава компонентов бетонной смеси от заполнителей до микрочастиц модифицированного вяжущего и использования предложенного алгоритма проектирования состава мелкозернистого бетона с учетом структурно-технологических характеристик микродисперсных компонентов.

4.3 Деформативные характеристики бетона

Деформативные свойства МЗБ, его трещиностойкость являются важными характеристиками для оценки его эксплуатационных свойств, особенно для высокопрочных бетонов. В работе были проведены исследования по

влиянию разработанного состава бетона с использованием полифункциональных добавок на деформативные свойства. Экспериментальные исследования по определению прочности на сжатие образцов проведены в испытательной машине ИП-1250. Испытано 2 серии образцов бетона, модифицированных и контрольных (по 10 образцов в каждом). Исследования проводилось на образцах-кубиках 70х70х70 мм в возрасте 28 суток. Составы бетонных смесей представлены в таблице 4.4

Оценка влияния разработанной ПД на прочность и характер формирования полей деформаций образцов мелкозернистого бетона определялась путем сопоставления с контрольными образцами. Исследования проводились с использованием цифровой оптической системы VIC-3D, позволяющей получить стереоскопические изображения деформированной поверхности во всем диапазоне прочности исследуемого образца от стадии упругого деформирования до разрушения. На рисунках 4.13 и 4.14 показаны характерные особенности формирования трещин для каждой из серии образцов.

Для каждого образца было сделано три снимка деформированной поверхности. На рисунке 4.13 представлены сводные деформации, показывающие их максимальные значения по всему образцу. В данном случае рассматривается развитие поперечных деформаций (образование магистральных трещин), являющихся причиной разрушения образцов. Справа от каждого изображения деформированной поверхности приведена шкала значений поперечных деформаций в соответствии с цветовой гаммой.

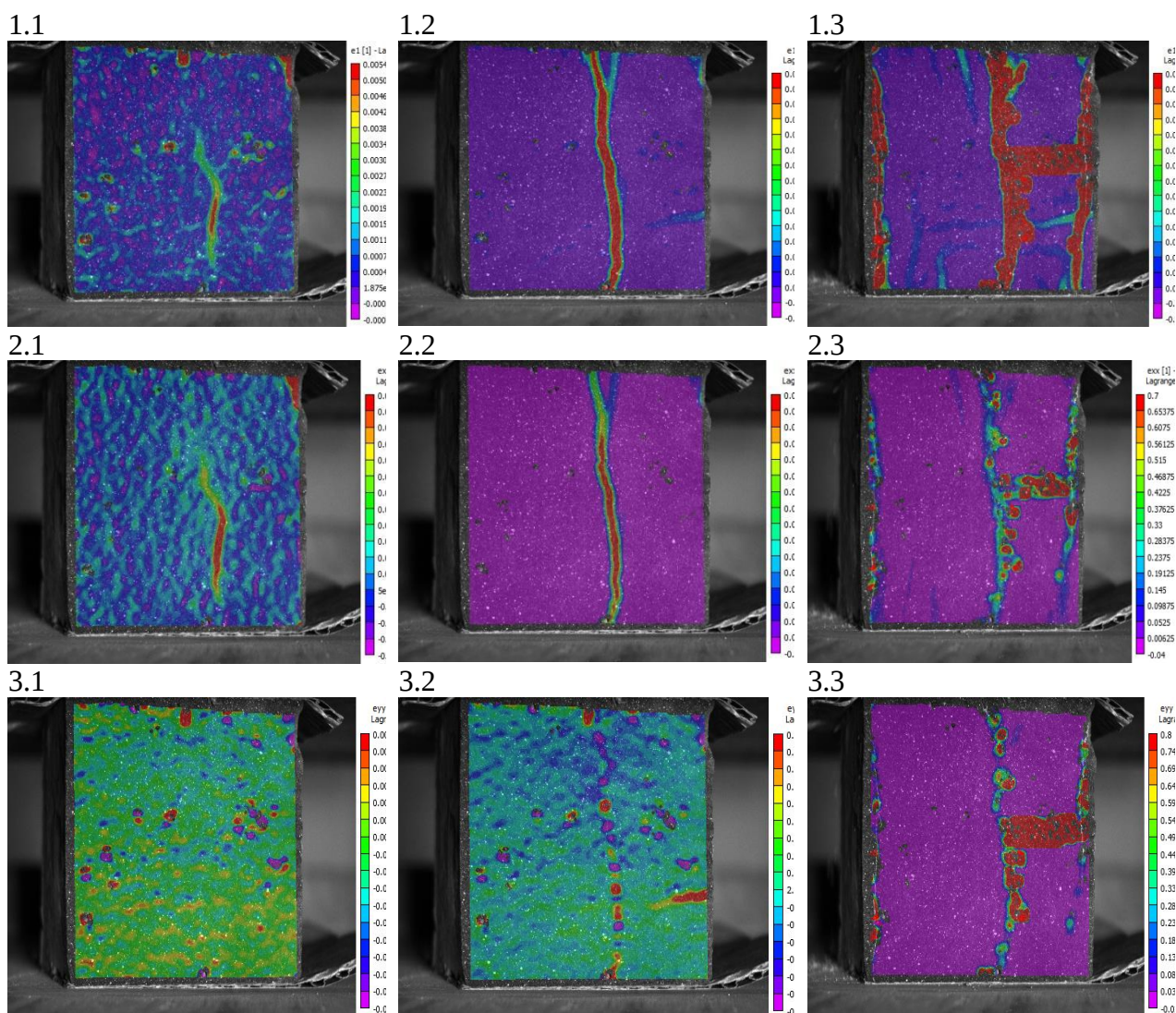


Рисунок 4.13 – Изображения деформированной поверхности контрольных образцов бетона.

1.1, 2.1, 3.1 – снимок выполнен при нагрузках, равных 1/2 от разрушающего значения; 1.2, 2.2, 3.2 – снимок выполнен при разрушающих нагрузках; 1.3, 2.3, 3.3 – снимок характеризует стадию разрушения образцов

На рисунке 4.13 (1.1) зафиксировано начало трещинообразования, на рисунке (1.2) развитие трещин, на рисунке (1.3) процесс разрушения образца. Максимальное раскрытие трещин деформаций соответствует значению 0,54. С появлением трещин происходит откол боковых сторон образца примерно на 80% от разрушения.

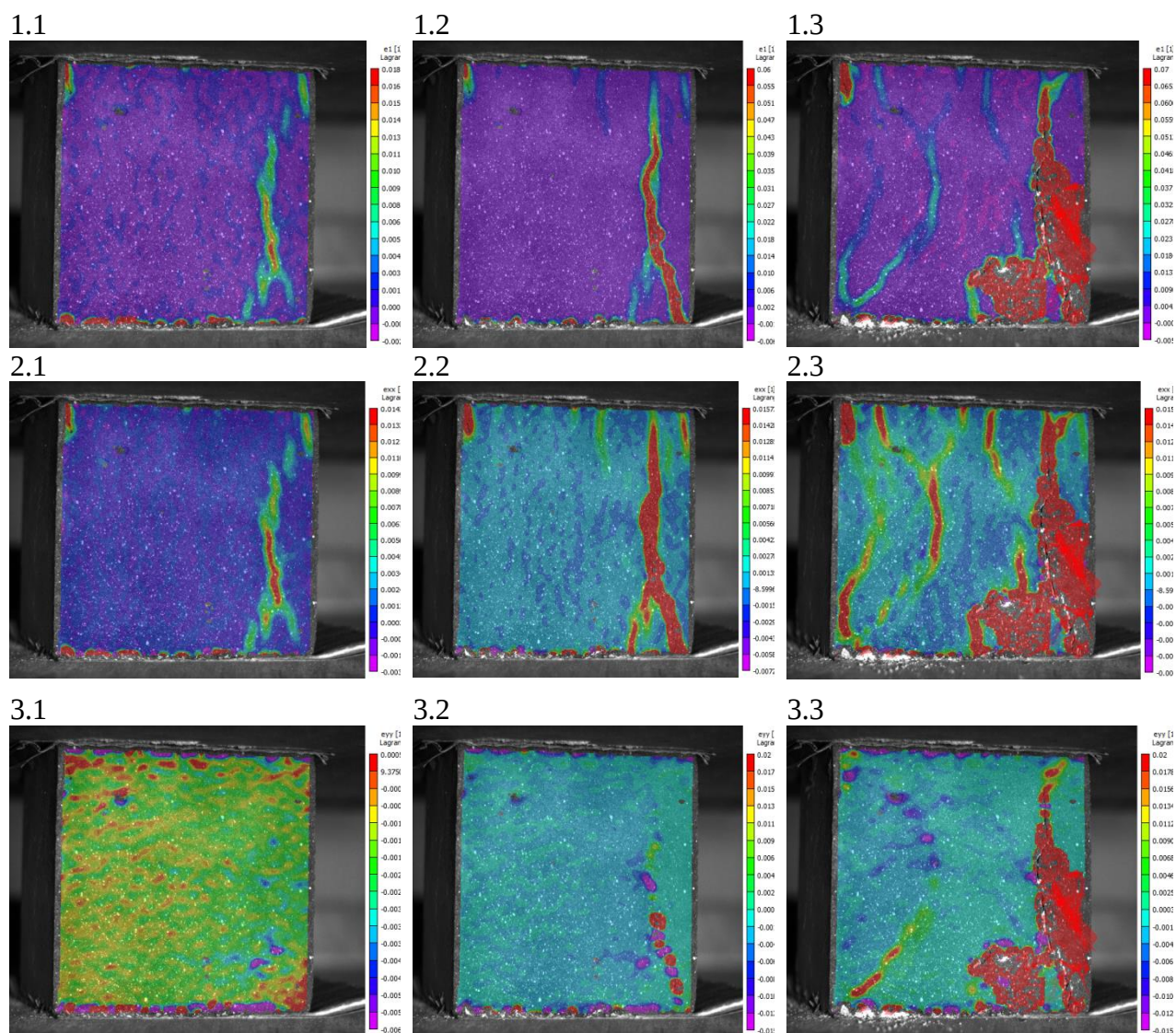


Рисунок 4.14. Изображения деформированной поверхности модифицированного ПД образцов бетона.

1.1, 2.1, 3.1 – снимок выполнен при нагрузках, равных 1/2 от разрушающего значения; 1.2, 2.2, 3.2 – снимок выполнен при разрушающих нагрузках; 1.3, 2.3, 3.3 – снимок характеризует стадию разрушения образцов

На рисунке 4.14 представлены снимки образцов модифицированного бетона. Анализ снимков показывает, что трещинообразование происходит иначе в сравнении с контрольным образцом, на рисунках отсутствуют магистральные трещины, нет откольных частей. На снимках можно наблюдать множество трещин, которые в ГОСТ 29167-91 описываются как нормальное (правильное) разрушение образца. Начало трещинообразования изображено на рисунке 4.14 (1.1) – процесс образования трещин идет из правого нижнего угла, на рисунке 4.13 (1.2) происходит развитие трещин – трещина переме-

щается в центр и стремится в правый верхний угол, процесс разрушения образцов бетона показан на рисунке 4.14 (1.3).

Развитие упругих деформаций у образцов с добавками характеризуется формированием зоны уплотнения в средней части куба и постепенным разуплотнением среды в окрестности свободных граней кубов. Можно отметить линейную зависимость роста поперечных деформаций от напряжений до уровня средних значений нагрузок. Разрушение исследуемых образцов началось с появления микротрещин на периферийных участках. Откола боковых граней не наблюдается.

Результаты проведенного исследования показали, что модифицированный бетон может работать упруго в более широком диапазоне нагрузок, что позволит обеспечить высокую трещиностойкость и деформативность бетона на основе модифицированного цемента.

Таким образом, проведенный комплекс физико-механических исследований показал эффективность модернизированного метода проектирования состава мелкозернистого бетона с разработанной полифункциональной добавкой. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод об эффективности влияния разработанной добавки и способов проектирования состава МЗБ (таблица 4.5), что позволило получить мелкозернистые бетоны с высокими показателями водонепроницаемости, прочности и морозостойкости.

Таблица 4.5. Сравнительные данные физико-механических характеристик МЗБ

Состав	ОК, см	Расчетная прочность бетона, 28 суток, МПа	Эксперимен- тальная проч- ность бетона, 28 суток, МПа	Величина погреш- ности, ε	Водонепр- оницаемо- сть, МПа, марка	Морозо- стойкость,	Усадка, мм/м	Плотность, кг/м ³
Контрольный	16	49	53 (В40)	3,51	(0,8) W8	F ₁₂₀₀	1,9	2413
Модифициро- ванный	17	67	77,1 (В60)	5,25	(1,6) W16	F ₁₈₀₀	0,8	2454

Анализ теоретических и полученных экспериментальных данных показал хорошую сходимость результатов. Так, величина погрешности для контрольного состава составила 3,51 %, для модифицированного – 5,25 %.

Выводы по Главе 4

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

2. Разработанные составы мелкозернистого бетона с многоуровневой полифункциональной добавкой в количестве 5 % от массы цемента обеспечивают его высокие эксплуатационные свойства: класс бетона B60, прочность при изгибе – 12,5 МПа, морозостойкость до F₁₈₀₀, водонепроницаемость до W16.

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

Глава 5. Техничко-экономическое обоснование производства полифункциональной добавки и модифицированных мелкозернистых бетонов

Основные затраты при производстве бетонов с высокими показателями прочности, водо- и морозостойкостью связаны с высокой себестоимостью составляющих материалов и необходимостью использования тепло-влажностной обработки. Применение разработанной полифункциональной добавки позволяет получать бетоны с повышенными показателями качества в нормальных условиях. Производство бетонов с повышенными показателями качества включает в себя несколько этапов:

1. Проектирование состава МЗБ в программном комплексе.
2. Производство полифункциональной добавки.
3. Производство бетона с заданными физико-механическими характеристиками.

5.1 Технология производства полифункциональной добавки

Полифункциональную добавку производят с помощью установки, указанной на технологической схеме (рисунок 5.1), на заводе-изготовителе. Все компоненты добавки хранятся в сухом виде в бункерах-накопителях. Производство ПД включает в себя следующие операции:

1. Дозирование компонентов комплексной добавки (микрокальцит, МТ-600, микрокремнезем и нанодиоксид кремния) с помощью весового дозатора. В смесительную камеру с вращающимся валом и лопастями через загрузочное устройство засыпаются дозированные компоненты, предварительно заполненные в весовой дозатор, поочередно, начиная с наибольшей фракции добавки, а именно: микрокальцит, МТ-600, микрокремнезем, нанодиоксид кремния.
2. После дозирования происходит перемешивание компонентов и усреднение всех компонентов добавки в смесителе интенсивного действия. Смесь ин-

тенсивно перемешивается лопастями смесителя и диагломераторов. Время перемешивания задается оператором.

3. После перемешивания открывается выгрузочное окно, и готовая смесь высыпается в приемное устройство (бункер-накопитель).

4. Подача в смеситель с сухими компонентами бетонной смеси либо упаковка и складирование готовой комплексной полифункциональной добавки.

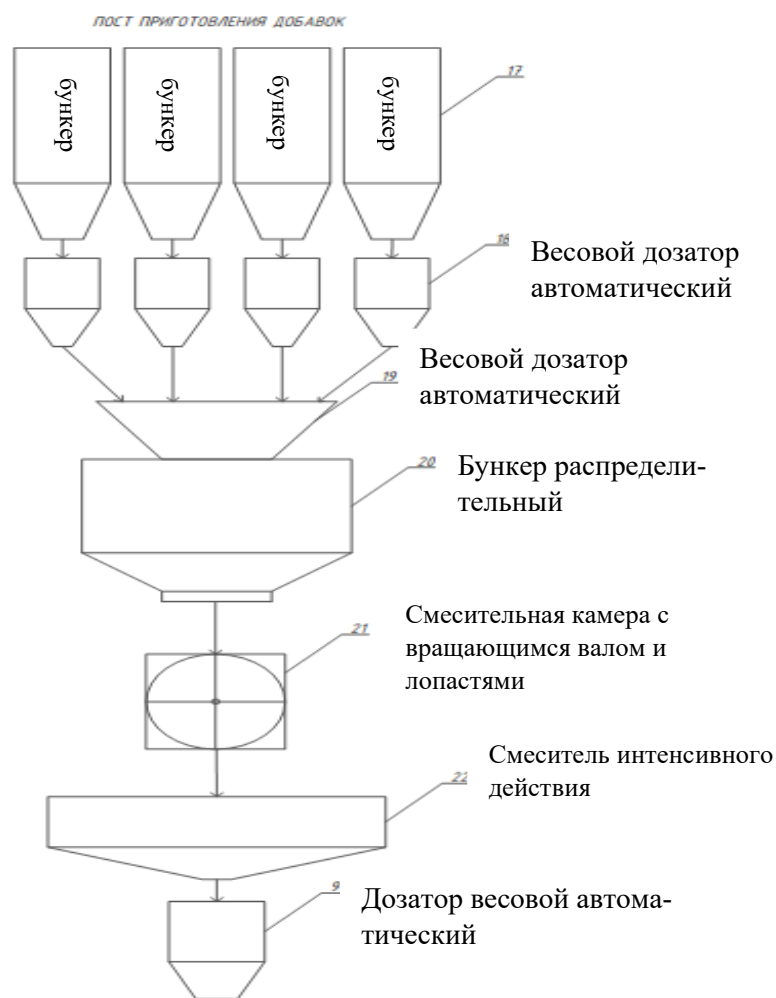


Рисунок 5.1. Технологическая схема производства комплексных добавок

Спецификация оборудования представлена в таблице 5.2.

Установка подобного типа для производства полифункциональной добавки нуждается в следующем обслуживающем персонале: оператор установки и упа-

ковщик. Исходное сырье в виде добавок микрокальцита, микрокремнезема, МТ-600 и Ts38 в сухом виде в упаковке изготовителя доставляется на склад, а после в цех, где расположена установка. Добавки поставляются в полипропиленовых мешках или биг-бэгах. После упаковки готовую продукцию отправляют на склад. От каждой партии готовой продукции отбирается проба, по которой в лаборатории определяют основные характеристики продукта и их соответствие техническим условиям 236410-083-02069295-2022 (Приложение 3).

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 (ПД)

Компонент	Цена, руб. за тонну	Расход на тонну, кг	Стоимость за тонну, руб
Нано-SiO ₂	300000	6	1800
Микрокальцит	2900	451	1307,9
Микрокремнезем	5000	452	2260
МТ-600	6236	91	567,4
Итого цена за тонну	5935,3		

Кроме этого, разработанная добавка может применяться без изменения принятой технологии, установки дополнительного оборудования или увеличения других затрат, связанных с производством и реализацией продукции. Для этого вводить добавки следует в сухом виде на стадии перемешивания компонентов бетонной смеси. Таким образом, в дальнейшем расчете за себестоимость полифункциональной добавки была принята сумма прямых затрат на сырье.

5.2. Технология производства модифицированного мелкозернистого бетона

Применение полифункциональной добавки в производстве бетона связано с некоторыми технологическими особенностями:

- полифункциональную добавку следует вводить в предварительно перемешанную сухую бетонную смесь, после чего дополнительно ее перемешать всухую, чтобы избежать налипания добавки на зерна заполнителей;
- время перемешивания бетонной смеси с водой затворения следует ограничить требованиями ГОСТ 7473-2010 «Смеси бетонные. Технические условия», но не более 3 минут, чтобы избежать дополнительного воздухововлечения;
- транспортирование модифицированной бетонной смеси необходимо выполнять в соответствии с требованиями ГОСТ 7473-2010.

Таблица 5.2. Спецификация

Номер №	Тип оборудования	Марка оборудования
1	Конвейер ленточный наклонный	ПЛ 1-20
2	Воронка поворотная	БН-0.5П
3	Переключатель цемента	РЛДА.301.800.160
4	Конвейер винтовой наклонный	КН-650
5	Дозатор весовой автоматический для цемента	КЕ ЭЛТИ-ДЦТ
6	Дозатор весовой автоматический для песка	ЭЛТИ-ДЗТ
7	Дозатор весовой автоматический для отсева щебня	ЭЛТИ-ДЗТ
8	Устройство раздаточное для жидкости	ЭЛТИ ДЖТ
9	Дозатор весовой автоматический для добавки	КЕ 321
10	Распределитель цемента	БН-100
11	Воронка сборная	БН-2.5
12	Бетоносмеситель принудительного действия	JS1000
13	Бак для воды	БН-100
14, 23	Воронка выдачи бетона	БН-0.5П
15	Бункер для цемента	ИБ64Б
16	Бункер для песка и щебня	ИБ64Б
17	Бункер для добавок	РЛДА.301.800.356
18,19	Весовой дозатор автоматический	ЭЛТИ ДЖТ
20	Бункер распределительный	ИБ64Б
21	Смесительная камера с вращающимся валом и лопастями	HOSOKAWA MI-CRON
22	Смеситель интенсивного действия	Скаут-миксер 350

На рисунке 5.2 представлена технологическая схема типового бетоносмесительного цеха для производства мелкозернистого бетона. В таблице 5.2 представлена спецификация оборудования.

В качестве базовой принята технологическая схема приготовления бетонной смеси в типовом бетоносмесительном цехе. Бетоносмесительный цех автоматизи-

рованный. Схема технологии приготовления бетонной смеси не претерпевает существенных изменений.

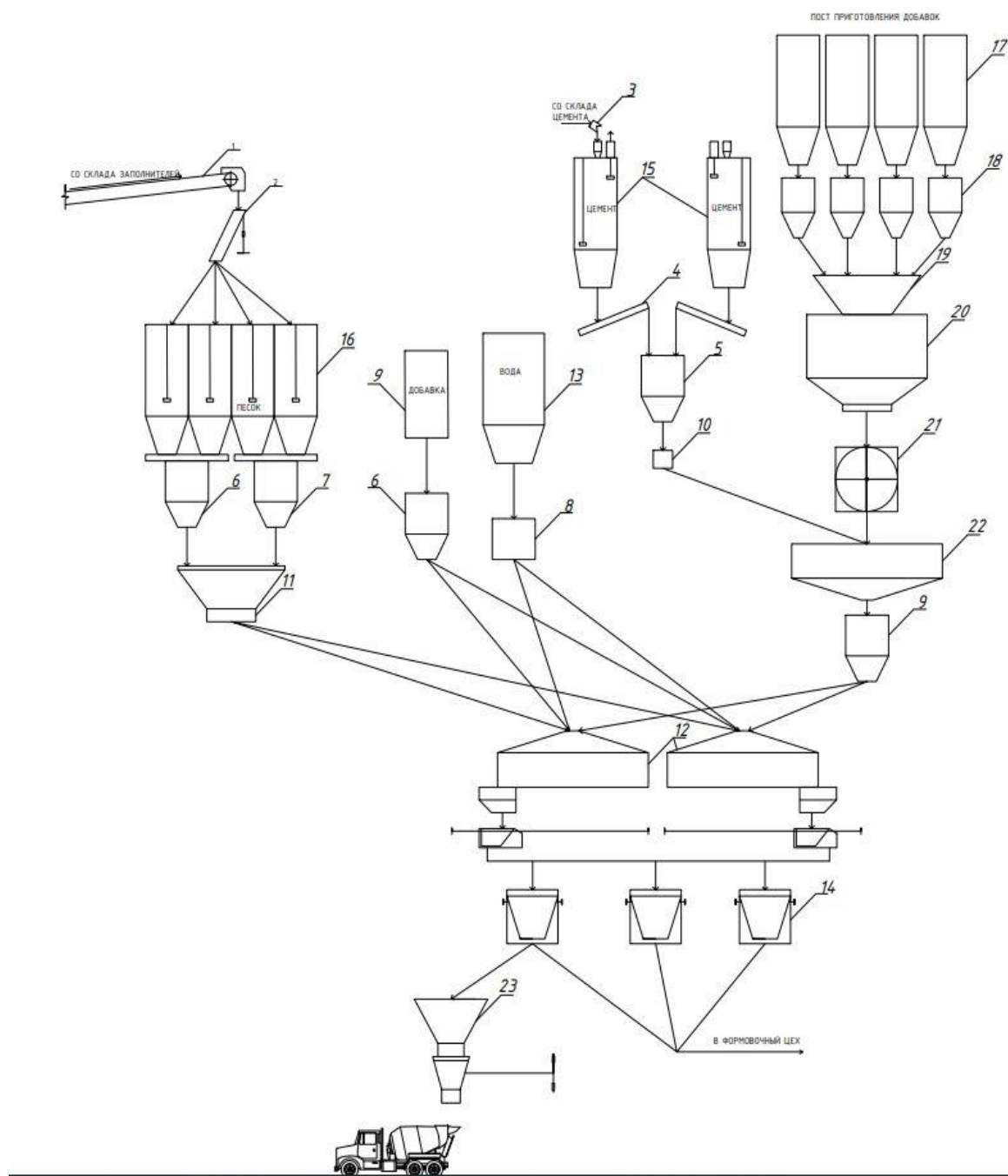


Рисунок 5.2. Технологическая схема типового бетоносмесительного цеха

При разработке технологии приготовления бетонной смеси были учтены научные результаты, представленные в главе 3 и 4, и практические рекомендации, полученные при выполнении диссертационной работы.

5.3 Опытные-промышленные испытания

5.3.1 Внедрение результатов исследований по оптимизации плотности упаковки мелкозернистого бетона

В период с 01.08.2018 по 30.03.2019 совместно с научным сотрудником ООО «Кадегис» Инновационного центра «Сколково» Р.О. Резаевым в лаборатории ИСЦ «Стромтест» ТГАСУ были проведены лабораторные исследования с целью получения исходных данных для модернизации модели плотности упаковки – СРМ (Compressible Packing Model). Данная модель позволяет провести анализ смеси заполнителей и определить их соотношение, обеспечивающее максимальную плотность упаковки при приготовлении бетонной смеси.

В ходе испытаний были определены зерновой состав песка по ГОСТ 8269.0-97 (таблица 5.3), зерновой состав отсева щебня по ГОСТ 8269.0-97 (таблица 5.4), пустотность заполнителей и их смесей, насыпные и истинные плотности всех компонентов бетонной смеси, выявлены закономерности влияния режимов уплотнения смеси заполнителей и их строительно-технических свойств на плотность упаковки.

Таблица 5.3. Гранулометрический состав отсева из щебня

Проход через сито	Размер ячеек сит, мм				Плотность, кг/м ³	
	20	10	5	2,5	насыпная	истинная
Частные, %	-	-	71,38	28,62		
Полные, %	-	-	71,38	100	1430	2630

Таблица 5.4. Характеристика песка

Содержание гравия, %	Частные (полные) остатки, % на ситах, мм					Содержание пылеватых и глинистых частиц, %	Модуль крупности	Плотность, кг/м ³	
	2,5	1,25	0,63	0,32	0,16			насыпная	истинная
-	<u>0,5</u> 0,5	<u>1,0</u> 1,5	<u>4,5</u> 6,0	<u>35,0</u> 41,0	<u>53,5</u> 94,5	4,0	1,44	1390	2600

В ходе исследований были определены значения межзерновой пустотности в виброуплотненном состоянии (с помощью сосуда для определения межзерновой пустотности смесей, разработанного в ТГАСУ) песка, щебня и смеси песка и щебня. Вибрирование заполнителей проводилось в течение 2 минут, так как за это вре-

мья смесь щебня с песком равномерно распределялась в объеме цилиндра. Результаты испытаний вибрирования смеси представлено в таблице 5.5. Результаты испытаний щебня и песка представлены в таблицах 5.6, 5.7, 5.8.

Таблица 5.5. Вибрирование смеси заполнителей

Время вибрирования, сек	Результат
30	Неравномерно распределенная смесь
60	Неравномерно распределенная смесь
90	Неравномерно распределенная смесь
120	Равномерно распределенная смесь
150	Расслаивание смеси
180	Расслаивание смеси

Таблица 5.6. Пустотность песка

Масса заполнителя, кг	Высота заполнителя, см	Объем смеси, м ³
2	5,1	0,00105

Таблица 5.7. Пустотность отсева

Масса заполнителя, кг	Высота заполнителя, см	Объем смеси, м ³
3	8,9	0,00184

Таблица 5.8. Пустотность смеси заполнителей

Доля песка в смеси П+Щ	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Масса песка	556	1250	1714	2000	2500	3000	4667	4000
Масса отсева	5000	5000	4000	3000	2500	2000	2000	1000
Объем смеси, м ³	15,3	16,0	15,0	12,8	12,8	13,1	16,2	12,7

Данные, представленные в таблице 5.8, были обработаны с помощью матрицы планирования эксперимента в разрабатываемом программном обеспечении.

Результаты сравнения теоретических и экспериментальных данных представлены на рисунке 5.3. Программное обеспечение для оптимизации плотности упаковки разрабатывалось на языке C++ с использованием фреймворка Qt и является основой для рекомендованного метода проектирования состава бетонных смесей.

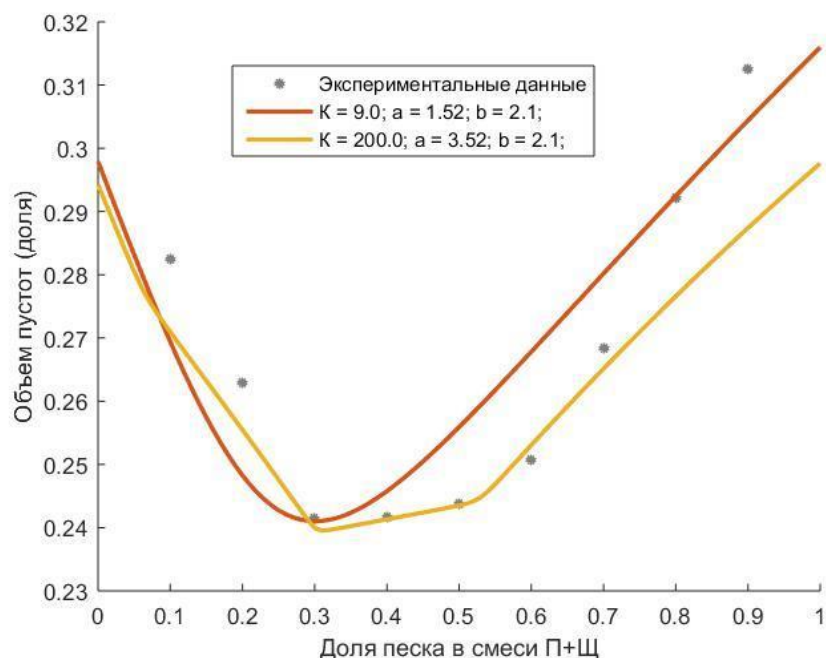


Рисунок 5.3. Сравнение экспериментальных и теоретических данных по плотности упаковки смесей заполнителей мелкозернистого бетона

Результаты сравнения теоретических и экспериментальных данных, приведенные на рисунке 5.3, позволили разработать математические модели для оптимизации подвижности бетонных смесей на основе гранулометрического анализа заполнителей, что является важной задачей не только для практики российских производств, но также и зарубежных.

Полученные результаты были использованы при разработке программного продукта для оптимизации состава бетонной смеси T-sim и внедрены в разрабатываемое программное обеспечение на предприятии ООО «Кадегис» Инновационного центра «Сколково». Акт внедрения в Приложении 1.

5.3.2 Промышленные испытания мелкозернистого бетона

На базе предприятия ООО «ИСЦ «Стройпроект»» в период с 13.05.2019 по 05.07.2019 была выпущена партия мелкозернистого бетона с полифункциональной добавкой с высокими эксплуатационными характеристиками.

Для приготовления мелкозернистого бетона были использованы следующие сырьевые материалы:

- портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н Топкинского цементного завода по ГОСТ 31108-2016;

- в качестве крупной фракции заполнителя использовался отсев фракции 2,5-5 мм щебня из гравия Кандинского месторождения ПГС Томской области, соответствующий требованиям ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 26633-2015;

- песок строительный Кудровского месторождения Томской области, соответствующий требованиям ГОСТ 8736-2014;

- пластификатор «MC-POWERFLOW 7951»;

- полифункциональная добавка (ПД).

Водоцементное отношение 0,35. Добавка (ПД) была получена путем смешивания компонентов (МТ-600, микрокремнезем, микрокальцит, нанодисперсный диоксид кремния). В смеситель интенсивного действия поочередно загружались компоненты в последовательности: микрокальцит, микрокремнезем, МТ-600, нанодисперсный диоксид кремния (Ts38) для получения однородной смеси.

Для приготовления бетона использовался состав, приведенный в таблице 5.9.

Таблица 5.9. Состав для получения мелкозернистого бетона

Материалы	Расход на м ³ , кг
Цемент	521
Песок 2,5-0,16 мм	588
Отсев щебня из гравия 2,5-5 мм	1141
ПД	26,05
Пластификатор	1,56

Дозирование сырьевых материалов осуществлялось по массе. Смесь готовили в циклическом смесителе принудительного действия EUROMIX 600.300/300M, перемешивание осуществлялось в течение 5 минут.

По ГОСТ 26633-2015 от партии бетона были отобраны пробы и проведены испытания на соответствие требованиям по ГОСТ 10180-2012, 10060-2012, ГОСТ 12730.5-84. Испытания проводились в лаборатории ИЦ «Стромтест» ТГАСУ (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.21.СМ69).

Физико-механические характеристики бетона представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10. Физико-механические характеристики мелкозернистого бетона

Исследуемые характеристики бетона	Достигнутые результаты
Водонепроницаемость, марка	W16
Прочность на сжатие 28 суток твердения, МПа	71
Морозостойкость, марка	F ₁₈₀₀
Подвижность, ОК, см	17

Результаты, приведенные в Таблице 5.10, подтверждают ранее полученные данные об эффективности полифункциональной добавки на свойства мелкозернистого бетона. Полученный мелкозернистый бетон соответствует требованиям ГОСТ 26633-2015. Полученный мелкозернистый бетон имеет повышенные показатели качества и рекомендован к производству.

На базе предприятия ООО «ПСК «Веста» период с 07.08.2020 по 07.09.2020 была выпущена партия мелкозернистого бетона с полифункциональной добавкой с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Для приготовления мелкозернистого бетона были использованы следующие сырьевые материалы:

- портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н Топкинского цементного завода по ГОСТ 31108-2016;
- в качестве крупной фракции заполнителя использовался отсев фракции 2,5-5 мм щебня из гравия Кандинского месторождения ПГС Томской области, соответствующий требованиям ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 26633-2015;
- песок строительный Кудровского месторождения Томской области, соответствующий требованиям ГОСТ 8736-2014;
- комплексная полифункциональная добавка (ПД).

Добавка (ПД) была получена путем смешивания компонентов (МТ-600, микрокремнезем, микрокальцит, нанодисперсный диоксид кремния). В смеситель интенсивного действия поочередно загружались компоненты в последовательности: микрокальцит, микрокремнезем, МТ-600, нанодисперсный диоксид кремния (Ts38) для получения однородной смеси. Добавка готовилась в ТГАСУ.

Для приготовления бетона использовался состав, приведенный в Таблице 5.11.

Таблица 5.11. Состав для получения мелкозернистого бетона

Материалы	Расход на м ³ , кг
Цемент	521
Песок 2,5-0,16 мм	559
Отсев щебня из гравия 2,5-5 мм	1123
ПД	26,05

Дозирование сырьевых материалов осуществлялось по массе. Смесь готовили в циклическом смесителе принудительного действия EUROMIX 600.300/300M, перемешивание осуществлялось в течение 5 минут.

По ГОСТ 26633-2015 от партии бетона были отобраны пробы и проведены испытания на соответствие требованиям по ГОСТ 10180-2012, 10060-2012, ГОСТ 12730.5-84. Испытания проводились в лаборатории предприятия. Физико-механические характеристики бетона представлены в таблице 5.12.

Таблица 5.12. Физико-механические характеристики мелкозернистого бетона

Исследуемые характеристики бетона	Достигнутые результаты
Водонепроницаемость, марка	W16
Прочность на сжатие 28 суток твердения, МПа	75
Морозостойкость, марка	F ₁₈₀₀

Результаты, приведенные в таблице 5.12, подтверждают ранее полученные данные об эффективности полифункциональной добавки и модернизированном способе проектирования состава МЗБ. Полученный мелкозернистый бетон соответствует требованиям ГОСТ 26633-2015. Полученный мелкозернистый бетон

имеет повышенные показатели качества и рекомендован к производству. Акты внедрения представлены в приложении 2.

5.4 Экономический эффект внедрения разработанных комплексных добавок в производство мелкозернистых бетонов

Для сравнения эффективности применения разработанных комплексных добавок в качестве эталона был принят состав мелкозернистого бетона В60 (состав предоставлен заводом изготовителем). Данные представлены в таблице 5.13.

Таблица 5.13. Расход и стоимость используемых материалов при получении высококачественного мелкозернистого бетона

Материал	Ед. изм.	Норма расхода на 1 м ³	Цена, руб.	Стоимость , руб.
Цемент ЦЕМ I 42,5Н	т	0,52	5100	2652
Песок	т	1,7	450	765
Melflux 2651	т	0,0143	80000	1144
МК-85	т	0,026	5000	130
Вода техническая	м ³	0,182	25	5
Итого:				4696

Для изготовления 1м³ мелкозернистого бетона с высокими эксплуатационными характеристиками был предложен состав бетонной смеси, оптимизированного с помощью программного комплекса T-sim следующего состава:

- цемент – 521 кг;
- песок – 588 кг;
- отсев щебня – 1141 кг;
- пластификатор – 1,56 л;
- ПД – 26,05 кг.

Расход материалов и эффект от применения разработанной комплексной добавки приведены в таблице 5.14.

Таблица 5.14. Эксплуатационные характеристики бетона

Наименование состава	Расход материалов на м ³			Прочность при сжатии, МПа	F, цикл	W, %
	Цемент	Песок	Отсев щебня			
Контрольный	557,6	551,5	1106,6	53 (B40)	F ₁ 200	W8
Модифицированный	521	588	1141	77,1 (B50)	F ₁ 800	W16

Согласно полученным данным, применение многоуровневой полифункциональной добавки и оптимизация плотности упаковки компонентов бетонной смеси с помощью математического аппарата обеспечивает экономическую эффективность за счет снижения расхода материалов со значительным улучшением свойств мелкозернистого бетона. Кроме этого, разработанные комплексные добавки позволяют получать мелкозернистый бетон с высокими эксплуатационными характеристиками. Разработанная ПД успешно прошла апробацию в производственных условиях на оборудовании предприятий ООО «ИСЦ «Стройпроект» и ООО «ПСК «Веста»

Таблица 5.15. Расход и стоимость используемых материалов на 1 м³ бетона модифицированного ПД, интегральный экономический эффект

Наименование состава	Составляющие, норма расхода, м ³					Полифункциональная добавка	
	Цемент	Песок	Отсев щебня	Вода техническая	Пластификатор	%, от массы Ц	м ³
Модифицированный	0,521	0,588	1,141	0,177	0,00156	5	0,026
Цена, руб	5100	450	540	25	67000	5935,3	
Стоимость, руб	2657,1	264,6	616,1	4,4	104,5	154,3	
						Итого	3801,0
Экономическая эффективность, руб/1 м ³	Без применения добавки стоимость материалов для бетона B60 4696 руб/м ³						894,9 руб/м ³

В таблице 5.15 приведены данные по расчету экономической эффективности мелкозернистого бетона, которая составляет 19 %. Произведенные расчеты доказывают эффективность применения разработанной полифункциональной добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены закономерности формирования состава мелкозернистого бетона с повышенными эксплуатационными свойствами и структурой, регулируемой многоуровневой полифункциональной добавкой.

Обоснованы и выбраны наноразмерные и микродисперсные компоненты добавок в мелкозернистые бетоны, близкие по химическому составу к продуктам твердения цемента: нано-SiO₂, микрокремнезем, микрокальцит, термомодифицированный торф (МТ-600). Изучено влияние на физико-механические свойства цементного камня структурных характеристик нано-SiO₂, способов его получения и условий введения наномодификатора в цементную матрицу. Показано, что при введении в цементную систему добавки наноразмерного диоксида кремния Ts38 в количестве 0,03 % от массы цемента прочность цементного камня в 28 суток твердения повышается на 32 % по сравнению с контрольными образцами, что связано с высокой поверхностной энергией наномодификатора и инициированием физико-химического взаимодействия добавки с продуктами гидратации цемента на ранней стадии. Установлено, что комплексные (двухкомпонентные) добавки на основе нано-SiO₂ (0,03 %) и выбранные в работе микродисперсные компоненты обеспечивают повышение прочности на сжатие цементного камня до 55 % в результате увеличения количества высокопрочных низкоосновных гидросиликатов, гидрокарбоалюминатов кальция, связывания гидроксида кальция, увеличения центров кристаллизации, обеспечения равномерного распределения продуктов гидратации по объему цементного теста. В добавке с МТ-600 за счет гидрофобно-гидрофильных свойств органики (содержание до 8 %) формируются адсорбционные пленки, модифицирующие поверхность зерен цемента, повышаются пластические свойства, снижается водопотребность цементной композиции.

В работе исследован состав и изучено влияние на свойства цементного камня и мелкозернистого бетона многоуровневой полифункциональной добавки с учетом принципов вещественного подобия и полидисперсного соответствия, синергизма и самоорганизации структуры цементного камня и бетона. Полифункциональная до-

бавка для мелкозернистых бетонов, включающая в установленном количестве нано-SiO₂, микрокремнезем, МТ-600 и микрокальцит, обеспечивает ускорение процессов первичной самоорганизации с синергетическим воздействием на формирование структуры цементной матрицы, а инициатором физико-химического взаимодействия компонентов добавки с продуктами гидратации цемента является нано-SiO₂, что приводит к повышению прочности при сжатии цементного камня на 72,2 % (117,3 МПа), на изгиб – 53,7 % (12,5 МПа).

В работе модернизирована математическая модель плотной упаковки бетона, позволяющая учитывать при проектировании состава бетонной смеси дисперсность используемых компонентов. Разработан алгоритм проектирования состава МЗБ, учитывающий структурно-технологические характеристики микродисперсных компонентов и толщину обмазки зерен заполнителя цементным тестом и обеспечивающий получение однородной, плотной структуры МЗБ с высокими эксплуатационными свойствами. Установлено, что формирование плотной и однородной структуры мелкозернистого бетона на различных масштабных уровнях влияет на повышение эксплуатационных характеристик мелкозернистого бетона в 28-суточном возрасте: класс бетона В60 и выше, прочность при изгибе – 12,5 МПа, водонепроницаемость – W16, морозостойкость – F₁₈₀₀, обеспечивается введением в цементную матрицу полифункциональной добавки и применением для расчета состава бетона модернизированной математической модели плотной упаковки.

Полученные результаты исследования по формированию максимально плотной упаковки дисперсных компонентов бетонной смеси с использованием методов компьютерного моделирования при проектировании составов мелкозернистого бетона с повышенными эксплуатационными характеристиками подтвердились опытно-промышленными испытаниями и внедрены в ООО «Кадегис», инновационный центр «Сколково». Проведены также опытно-промышленные испытания мелкозернистого бетона с комплексной модифицирующей добавкой в ООО «ИСЦ «Стройпроект» и ООО «ПСК «ВЕСТА».

Основные результаты и выводы по работе

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

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

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

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

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

6. Предложенный состав многоуровневой полифункциональной добавки для мелкозернистого бетона при совместном действии компонентов (МК – 45,2 %; МСа – 45,1 %; МТ-600 – 9,1 %; Ts38 – 0,6 %) в количестве 5 % от массы цемента

обеспечил повышение прочности на сжатие цементного камня до 117,3 МПа, на изгиб – до 12,5 МПа, снижение водопотребности на 5 %, ускорение сроков схватывания (начало – на 20 минут, конец – на 5 минут).

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

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

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

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

«Строительство» программы подготовки «Эффективные строительные материалы и технологии».

Рекомендации по дальнейшему развитию исследований

Перспективой развития представленных в диссертационной работе результатов исследований является развитие цифровых технологий проектирования состава бетона с разработанными добавками с учетом многоуровневых физических и химических факторов взаимодействия компонентов на микро- и макроуровнях для производства мелкозернистого бетона заданного уровня свойств.

Библиографический список

1. Сулейманова, Л.А. Высокотехнологичные бетоны с использованием суперпластифицирующих добавок на основе поликарбоксилата / Л.А. Сулейманова [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2016. – № 9. – С. 63-66.
2. Карпачева, А.А. Пример расчета состава высокопрочного бетона плотной структуры с применением вторичных минеральных ресурсов / Карпачева А.А., Панова В.Ф., Панов С.А., Стеблюк А.Н. // Эффективные высокопрочные и обычные бетоны. – 2015. – С. 117-124.
3. Дружинина, О.Э. Возведение зданий и сооружений с применением монолитного бетона и железобетона: технологии устойчивого развития / О.Э. Дружинина, Н.Е. Муштаева // Москва, 2013. – С. 128.
4. Танг, В.Л. Возможность применений высококачественного мелкозернистого торкрет-бетона для строительства метро / В.Л. Танг, Х.Х. Дам, Т.Ш. Фан // Сборник материалов XIX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных. – Издательство: Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (Москва), 2016. – С. 909-912.
5. Федоров, А.В. К вопросу о применении высокопрочного бетона в сжатых элементах высотных зданий / Федоров А. В., Аксенов В. Н. // Инженерный вестник дона. – 2018. – № 3 (50). – С. 102.
6. Гувалов, А.А. Улучшение структуры высокопрочного бетона с применением модификаторов / Гувалов А. А., Аббасова С. И., Кузнецова Т. В. // Строительные материалы. – 2015. – № 12. – С.78-80.
7. Низина, Т.А. Оценка физико-химической эффективности минеральных добавок различного состава в цементных системах / Т.А. Низина, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин, В.В. Володин, С.В. Володин // Эксперт: теория и практика. – 2021. – № 5 (14). – С.41-47.
8. Немахов, И.В. Оптимальный состав бетона с применением микрокремнезема / И. В. Немахов // Наука молодых – будущее России. Сборник научных статей

- 2-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых. – 2017. – С. 168-170.
9. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны: Научное издание / Ю.М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
 10. Михайлов, В. В. Перспективы применения конструкций из высокопрочных бетонов / В. В. Михайлов, В. А. Беликов // Бетон и железобетон. – 1982. – № 5. – С. 7-8.
 11. Newman, Eds. J. Advanced Concrete Technology / Constituent Materials / Eds. J. Newman., B. S. Choo. – Elsevier, 2003. – 280 p.
 12. Баженов, Ю.М. Высокопрочный бетон на основе пластификаторов / Ю. М. Баженов // Бетон и железобетон. – 1978. – № 9 – С. 18-19.
 13. Баженов, Ю.М. Новый век: новые эффективные бетоны и технологии / Ю. М. Баженов, В. Р. Фаликман // Материалы I Всероссийской конференции. – М., 2001. – С. 91-101.
 14. Порошковые бетоны с применением техногенного сырья / А. Д. Толстой, В. С. Лесовик, Л. Х. Загороднюк, И. А. Ковалева // Вестник МГСУ. – 2015. – № 11. – С. 101-109.
 15. Толстой, А. Д. Штампованные высокопрочные порошковые декоративные бетоны / А. Д. Толстой // Научные технологии и инновации (XXI научные чтения): сб. докл. Юбилейной Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 60-летию БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород, 2014. – Том 3 – С. 364-368.
 16. Толстой, А. Д. Органоминеральные высокопрочные декоративные композиции / А. Д. Толстой, В. С. Лесовик, И. А. Ковалева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 5. – С. 67-69.
 17. Эффективные порошковые композиции на техногенном сырье / А. Д. Толстой, И. А. Ковалева, А. П. Присяжнюк и др. // Современные строительные материалы, технологии и конструкции: материалы Междунар. науч.-практ. конф., по-

- свящ. 95-летию ФГБОУ ВПО «ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова». – Грозный: ФГУП «ИПК “Грозненский”», 2015. – Т. 1. – С. 406-411.
18. Каприелов, С. С. Новые модифицированные бетоны в современных сооружениях / С. С. Каприелов, Г. С. Кардумян // Бетон и железобетон. Оборудование. Материалы. Технологии. – 2011. – Вып. 1. – С. 78-82.
 19. Кудяков, А.И. Управление процессами структурообразования и качеством бетона на мелкозернистых песках. Автореферат на соис. докт. техн. наук. - Л., ЛИСИ, 1990. – 49 с.
 20. Хольшемахер, К. Технология и исследования производства ультравысокопрочного бетона UHFB / К. Хольшемахер, Ф. Ден // Международное бетонное производство. – 2004. – № 3. – С. 28-34.
 21. Калашников, В. И. Через рациональную реологию – в будущее бетонов. Ч. 2. Тонкодисперсные реологические матрицы и порошковые бетоны нового поколения / В. И. Калашников // Технологии бетонов. – 2007. – № 6. – С. 8-11.
 22. Белов, В. В. Оптимизирование композиций для изготовления прессованного мелкозернистого бетона / В. В. Белов // Вестник Центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук: периодич. науч. издание. Воронеж – Тверь: РААСН. ТГТУ, 2007. – Вып. 6. – С. 27-35.
 23. Хирис, Н. С. Высоконаполненный мелкозернистый бетон на основе техногенных отходов металлургии: диссертация канд. техн. наук: 05.23.05 / Хирис Наталья Сергеевна. – Волгоград, 2014. – 144 с.
 24. Мелкозернистые бетоны / Ю. М. Баженов и др. – М., 1988. – 148 с.
 25. Баженов, Ю. М. Новому веку – новые бетоны / Ю. М. Баженов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2000. – № 2. – С. 10-11.
 26. Баженов, Ю. М. Высококачественный тонкозернистый бетон / Ю. М. Баженов // Строит. материалы. – 2000. – № 2. – С. 24-25.
 27. Urukhanova, L. A. Build Mater / L. A. Urukhanova, S. A. Lkhasaranov, S. P. Bardakhanov // Build. Mater. – 2014. – P. 852-55.

28. Каприелов, С. С. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, Ю. Р. Кривобородов // Бетон и железобетон. – 1992. – № 7. – С. 4-5.
29. Кузнецова, Т. В., Микроскопия материалов цементного производства / Т. В. Кузнецова, С. В. Самченко. – М.: МИКХиС, 2007. – 304 с.
30. Баженов, Ю. М. Технология бетона / Ю. М. Баженов. – М.: Издательство Ассоциации Высших учебных заведений, 2002. – 500 с.
31. Горшкова, А.В. Сухие строительные смеси с модифицирующей добавкой на основе торфа: диссертация канд. техн. наук: 05.23.05 / Горшкова Александрв Вячеславовна. – Томск, 2015. – 161 с.
32. Additives for Cement Compositions Based on Modified Peat / N. Kopanitsa, Y. Sarkisov, A. Gorshkova, O. Demyanenko. // AIP Conference Proceedings. – 2016. – 1698. – P. 070015-0-070015-5
33. Тараканов, О. В. Сухие строительные смеси с использованием местных сырьевых материалов / О. В. Тараканов // Доклады конференции BALTIMIX 2005: [сайт]. – 2005. – URL: http://www.baltimix.ru/confer/confer_archive/reports/doclad05/kronadug_tarajanov.php (дата обращения 01.09.2025)
34. Kasickaja L.V., Sarkisov Ju.S., Gorlenko N.P., Kopanitsa N.O., Kudjakov A.I. Торфяные ресурсы Томской области и пути их использования в строительстве. Томск: STT, 2007. 292 с.
35. Sanchez, F. Multi-scale performance of carbon microfiber reinforced cementbased composites exposed to a decalcifying environment / F. Sanchez, A. Borwankar // Mater. Sci. Eng. A. – 2010. – 3151-8. – 527 (13-14).
36. Султанова, В. М. Исследование влияния микрокремнезема совместно с пластифицирующей добавкой и углеродными нанотрубками на свойства портландцемента / В. М. Султанова, А.А. Спиридонова, А.В. Панченко – «Выставка инноваций 2018» Сборник материалов XXV Республиканской выставки-сессии студенческих инновационных проектов. – Ижевск, 2018. – С. 144-149

37. Михайлов, В. В. Бетон и железобетонные конструкции. Состояние и перспективы применения в промышленном и гражданском строительстве / В. В. Михайлов, Ю. С. Волков. – М.: Стройиздат, 1983. – 358 с.
38. Шишканова, В. Н. Особенности структуры мелкозернистого бетона и его преимущества / В. Н. Шишканова, М. Н. Путилова // Научно-методический журнал «Наука и образование: новое время». – 2018. – № 3 (10). – С. 14-16.
39. Лесовик, Р. В. Высокопрочный бетон для покрытий автомобильных дорог на основе техногенного сырья / Р. В. Лесовик, М. С. Ворсина // Строительные материалы. – 2005. – № 5. – С. 46-48.
40. Физико – химическая механика / П. А. Ребиндер. – М. : Знание, 1958. – 64 с.
41. ГОСТ 31108-2016. Цементы общестроительные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 21 с.
42. Kim, H. Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin / H. Kim, Lee S., Moon H. // Construction and Building Materials Journal. – 2007. – №1. – 128 p.
43. Баженов, Ю. М. Бетоны повышенной долговечности / Ю. М. Баженов // Строит. Материалы. – 1999. – № 7-8. – С. 21-22.
44. Баженов, Ю. М. Высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов // Материалы круглого стола по критическим технологиям в пр-ве строит, материалов и изделий, МГСУ. – М., 1999. – С. 4-7.
45. Балыков, А.С. Модифицированные мелкозернистые бетоны из высоконаполненных самоуплотняющихся смесей, содержащих мелкий природный кварцевый песок / В.В. Володин, М.О. Карабанов, Д.И. Коровкин, Т.А. Низина // Огарёв-Online. – 2020. – № 3 (140). – С.10.
46. Artigues, J. C. Impermeability and resistance to carbonation of concrete with micro-silica and water-reducing agents / J. C. Artigues, J. Curado, E. Iglesias // Admixtures for Concrete. Improvement of Properties: Proceedings of the International Symposium held by RILEM. – London: Chapman and Hall, 1990. – P. 229-240.

47. Комохов, П. Г. Модифицированный цементный бетон его структура и свойства / П. Г. Комохов, М. Н. Шангина // Цемент и его применение. – 2002. – № 1. – С. 43-46.
48. Баранова, Г.П. Смешанные вяжущие на основе композиций цементов с сульфобелитоалюминатными и микрокремнеземистыми добавками: автореферат дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / Баранова Галина Павловна. – Красноярск, 2004. – 18 с.
49. Demyanenko, O.V. Влияние наноразмерного ремня на свойства цементного камня/ O.V. Demyanenko, N.O. Kopanitsa, Ju.S. Sarkisov // Proc. 2nd Int. Sci. Conf 'Youth, Science, Technology: New Ideas and Perspectives'. – Tomsk: TSUAB Publ., 2015. – P. 37-40.
50. Сватовская, Л. Б. Активированное твердение цементов / Л. Б. Сватовская, М. М. Сычев. – Л.: Стройиздат, Ленингр. Отд., 1983. – 160 с.
51. Крамар, Л. Я. Исследование морозостойкости бетона с добавкой микрокремнезема / Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, С. П. Горбунов // Сб. «Пути использования вторичных продуктов для производства строительных материалов и изделий». – Чимкент, 1986. – С. 211-213.
52. Электрохимически активированная вода в технологии цементных систем / В. Д. Семенов, Г. Д. Семенова, А. Н. Павлова [и др.]; под ред. Ю. С. Саркисова. – Томск: ТУСУР, 2007. – 251 с.
53. Розенталь, Н. К. Сульфатостойкость бетона с добавкой микрокремнезема / Н. К. Розенталь // «Защита бетона и железобетона от коррозии» сборник научных трудов ордена трудового красного знамени научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт бетона и железобетона госстроясср (ниижб). – Москва, 1990. – С. 14-20.
54. Коревицкая, М. Г. Особенности неразрушающего контроля прочности бетона с добавкой микрокремнезема / М. Г. Коревицкая // Промышленное и гражданское строительство издательство: ООО «Издательство ПГС» (Москва), 2017. – С. 88-91.

55. Оптимизация состава цементного камня с добавкой микрокремнезема и суперпластификатора SIKА VISCOCRETE 5 NEW ST / Н. М. Зайченко, С. В. Лахтарина, Е. В. Егорова [и др.] // Современное промышленное и гражданское строительство. – Макеевка: Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, 2018 – С. 5-12.
56. Брыков, А. С. Ультрадисперсные кремнеземы в технологии бетонов: учебное пособие / А. С. Брыков. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2009. – 27 с.
57. Kopanitsa, N. O. Peculiarities of silica additives application in building mixes production / N. O. Kopanitsa, Ju. S. Sarkisov, O. V. Demyanenko // American Institute of Physics. – 2016. – 1800. – P. 020010.
58. Ji, T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano- SiO_2 / T. Ji // Cem. Concr. Res. – 2005. – Vol. 35. – P. 1943-1947.
59. Иочинская, И. А. Влияние комплексных добавок на процессы гидратации и твердения портландцемента: Автореферат дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Иочинская И. А. – М., 1974. – с.
60. Основные свойства мелкозернистых бетонов на песках местных карьеров Узбекистана / А. А. Абдужабаров [и др.]. // Исследование и применение мелкозернистых бетонов / ред. И. М. Красного – М.: Стройиздат, 1978. – Вып. 35. – С. 66.
61. Чернов, А.Н. Исследование совместной работы наполненных микрокальцитом полимерных покрытий с бетонными основаниями / А.Н. Чернов, Т.А. Низина, Д.Р. Низин // Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). – 2020. – № 1. – С.710-713.
62. Мелкозернистые бетоны / Материалы координационного совещания // ред. И. М. Красного. – М.: Стройиздат, 1972. – 94 с.
63. Михайлов К.В. Мелкозернистые бетоны // Бетон и железобетон. – 1980. – № 2. – С. 4.
64. Волженский А.В. Мелкозернистые бетоны // Бетон и железобетон. – 1993. – № 10. – С. 2-4.

65. Королев, Е. В. Нанотехнологии в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития / Е. В. Королев // Строительные материалы. – 2014. – № 11. – С. 47-49.
66. Орешкин, Д. В. Проблемы строительного материаловедения и производства строительных материалов / Д. В. Орешкин // Строительные материалы. – 2010. – № 11. – С. 6-8.
67. Сахаров, Г. П. О краткосрочной перспективе нанотехнологий в производстве строительных материалов и изделий / Г. П. Сахаров // Технологии бетонов. – 2009. – № 4. – Ч.1. – С. 65-67.
68. Коренькова, С. Ф. Добавки к бетонам / С. Ф. Коренькова // Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси. Часть I: Справочник. – Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2007. – С. 236-265.
69. Пухаренко, Ю. В. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. А. Никитин // Наука и инновации в строительстве. Современные проблемы строительного материаловедения и технологии: сб. трудов междунар. конф. – Воронеж, 2008. – Т.1. – Кн. 2. – С. 424-429.
70. Каприелов, С. С. Модифицированные высокопрочные мелкозернистые бетоны с улучшенными характеристиками / С. С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 2006. – № 2. – С. 2-7.
71. Стенечкина, К. С. Органоминеральная добавка на основе золы-уноса ТЭЦ / К. С. Стенечкина // Велес. – 2017. – № 4-1 (46). – С. 102-106.
72. Влияние комплекса «микрокремнезем-суперпластификатор» на формирование структуры и свойств цементного камня / И. М. Иванов, Л. Я. Крамар, А. А. Кирсанова, В. Тъери // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 32-40.
73. Бабков, В. В. Аморфный микрокремнезем в процессах структурообразования и упрочнения цементного камня / В. В. Бабков, А. И. Габитов, Р. Р. Сахибгареев // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 206-210.

74. Чернышов, Е. М. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов / Е. М. Чернышов, О. В. Артамонова, Г. С. Славчева. – Воронеж, 2016.
75. Влияние добавки микрокремнезема на гидратацию алита и сульфатостойкость цементного камня / Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, Л. С. Талисман [и др.] // Цемент. – 1989. – № 6. – С. 14-17.
76. Михайлов, К. В. Применение мелкозернистых бетонов в строительстве / Н. В. Михайлов, И. М. Красный, П. А. Демянюк // Бетон и железобетон. – 1980. – № 2. – С. 5-6.
77. Камалиев, Р. Т. Портландцемент с добавкой ультрадисперсных кремнеземов / Р. Т. Камалиев, В. И. Корнеев, А. С. Брыков // Цемент и его применение. – 2009. – №1. – С. 86-89.
78. Myhre, B. Microsilica in refractory castables. How does microsilica quality influence performance / B. Myhre // UNITECR '05: 9-th Biennial Worldwide congress on refractories. – Orlando, Florida, USA, 2005. – P. 191-195.
79. Scrivener, K. L. Innovation in use and research on cementitious material / K. L. Scrivener, R. J. Kirkpatrick. // Cem. Concr. Res. – 2008. – № 38 (2). – P. 128-36.
80. Космачев, П.В. Получение наноразмерного диоксида кремния плазменно-дуговым методом из высококремнеземистого природного сырья: диссертация канд. техн. наук: 01.04.07 / Космачев Павел Владимирович. – Томск, 2018. – 141 с.
81. Кудяков, А.И. Формирование механически активного каркаса в бетоне / А.И. Кудяков, В.Н. Околичный // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1991. – № 1. – С. 124-126.
82. Морозов, Н. М. Влияние вида песка на свойства мелкозернистого бетона / Н. М. Морозов, И. В. Боровских, А. Ф. Галеев // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 4 (38). – С. 370-375.
83. Комохов, П. Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита / П. Г. Комохов // Строительные материалы. – 2006. – № 9. – С. 14-15.

84. Лхасаранов, С. А. Модифицированный бетон на композиционных вяжущих с применением нанокремнезема: диссертация канд. техн. наук: 05.23.05 / Улан-Удэ, 2013. – с. 140.
85. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В. Г. Батраков. – М.: Высшая школа, 1998. – 768 с.
86. Модификаторы цементных бетонов и растворов (Технические характеристики и механизм действия) / Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, Е. А. Гамалий [и др.]. – Челябинск: ООО «Искра-Профи», 2012. – 202 с.
87. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов / В. И. Калашников, В. Т. Ерофеев, М. Н. Мороз [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – № 5. – С. 88-91.
88. Урханова, Л. А. Мелкозернистый цементный бетон с нанодисперсным модификатором / Л. А. Урханова, С. А. Лхасаранов // Научный Интернет – журнал «Нанотехнологии в строительстве». – №4. – 2010. – С. 42-52.
89. Чернышов, Е. М. Модифицирование структуры цементного камня микро-и наноразмерными частицами кремнезема / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – №5. – С. 30-32.
90. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации / Е. М. Чернышов, О. В. Артамонова, Д. Н. Коротких [и др.] // Строительные материалы. – 2008. – № 2. – С. 32-36.
91. Сахибгареев, Р. Р. Управление процессами структурообразования модифицированных бетонов / Р. Р. Сахибгареев – Уфа, 2010. – 130 с.
92. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
93. Королев, Е. В. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов / Е. В. Королев, А. С. Иноземцев // Строительные материалы. – 2012. – № 4. – С. 76-88.

94. Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk an overview / S. Chandrasekhar, K. G. Satyanarayana, P. N. Pramada, P. Raghavan // Mat. Science. – 2003. – Vol. 38. – P. 3159-3168.
95. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume / Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, Ch. Rongshen // Constr. Build. Mater. – 2007. – Vol. 21. – P. 539-545.
96. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, А. Корженко [и др.] // Строительные материалы. – 2011. – № 2. – С. 47-51.
97. Лукутцова, Н. П. Особенности процессов структурообразования цементного камня с углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавкой / Н. П. Лукутцова, А. А. Пыкин, Е. Г. Карпиков // Строительные материалы. – 2011. – № 9. – С. 66-67.
98. Баженов, Ю. М. Безусадочные мелкозернистые бетоны с использованием некондиционных песков / Ю. М. Баженов, А. И. Харченко // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 5. – С. 86-88.
99. Каспер, Е. А. Исследование деформативных свойств мелкозернистых композитов с использованием органических волокон. / Е. А. Каспер, О. С. Бочкарева // Системы. Методы. Технологии. – 2016. – № 1 (29). – С. 127-130.
100. Низина, Т.А. Оценка кинетики твердения цементного камня, модифицированного добавками термоактивированной глины и карбонатных пород / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин // Региональная архитектура и строительство. – 2021. – № 1 (46). – С. 86-94.
101. Староверов, В. Д. Опыт промышленного применения наномодифицированных бетонных смесей / В. Д. Староверов, А. Ю. Ковалева, И. У. Аубакирова // Вестник гражданских инженеров. – 2008. – № 3 (16). – С. 74-76.
102. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении / С. П. Бардаханов, А. И. Корчагин, Н. К. Куксанов [и др.] // Доклады Академии Наук. – 2006. – Т. 409. – № 3. – С. 320-323.

103. Мелкозернистый бетон для ремонта бетонных оснований нефтедобывающих станций / Н. М. Морозов, О. В. Хохряков, Н. Н. Морозова, В. Г. Хозин // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2006. – № 1 (5). – С. 28-29.
104. 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.
105. Базаров, Б. Г. Пластифицирующие добавки в бетон на основе промышленных отходов / Б. Г. Базаров, С. Норжинбадам, Р. Санжаасурен [и др.]. // Вестник ВСГУТУ. – 2012. – № 1 (36). – С. 27.
106. Боженков, П.И. Определение расчетной формы зерен заполнителя / П.И. Боженков, А.И. Кудяков, А.Г. Смирнов // Строительные материалы. – 1981. – № 12. – С. 25-26.
107. Мchedlov-Petrosyan, O. P. Тепловыделение вяжущих веществ и бетонов / О. П. Мchedlov-Petrosyan, А. В. Ушеров-Маршак, А. М. Урженко – М.: Стройиздат, 1984. – 224 с.
108. Дворянинова, Н. В. Кладочные растворы повышенной высоло- и морозостойкости с добавками микрокремнезема и омыленного таллового пека: автореферат дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Дворянинова Надежда Викторовна – Томск, 2008. – 23 с.
109. Копаница, Н. О. Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей / Н. О. Копаница, Ю. С. Саркисов, О. В. Демьяненко // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 5. – С. 140-150.
110. Космачев, П.В. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния / П.В. Космачев, В.А. Власов, Н.О. Копаница, Н.К. Скрипникова, О.В. Демьяненко // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета, 2017. – № 4. – С.139-146.

111. Drexler, K. E. Unbounding the future: the nanotechnology revolution / K.E. Drexler, C. Peterson, G. Pergamit. – New York: William Morrow, 1991. – p.
112. Bartos, P. J. M. Nanotechnology in construction: a roadmap for development / P. J. M. Bartos // Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction) / In: Bittnar Z, Bartos P. J. M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J. editors. – Prague, Czech Republic, 2009. – P.15-26.
113. Scrivener, K. L. Nanotechnology and cementitious materials / K. L. Scrivener // Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction) / In: Bittnar Z., Bartos P. J. M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J. editors. – Prague, Czech Republic, 2009. – P. 37-42.
114. Sanchez, F. Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber/cement composites / F. Sanchez, L. Zhang, C. Ince // Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. – Prague, Czech Republic, 2009. – P. 345-50.
115. Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: correlations to processing and properties / H.M. Jennings, J.W. Bullard, J.J. Thomas, [etc.] // J. Adv. Concr. Technol. – 2008. – № 6 (1). – P. 5-29.
116. K. P. Chong, E. J. Garboczi. Smart and designer structural material systems / K. P. Chong, E. J. Garboczi. // Prog. Struct. Mat. Eng. – 2002. – 4:417-30.
117. Garboczi, E. J. Modelling of the microstructure and transport properties of concrete / E. J. Garboczi, D. P. Bentz // Construct Build Mater. – 1996. – № 10 (5). – P. 293-300.
118. Garboczi, E. J. Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete / E. J. Garboczi, D. P. Bentz. // Adv. Cem. Based Mater. – 1998. – № 8 (2). – P. 77-88.
119. Xi, Y. Multiscale modeling of interactive diffusion processes in concrete / Y. Xi, K. Willam, D. M. Frangopol // J. Eng. Mech. – 2000. – P. 258-65.

120. Глаголев, Е. С. Высокопрочный мелкозернистый бетон на композиционных вяжущих и техногенных песках для монолитного строительства: автореферат дис. канд. техн. наук: 05.02.05 / Глаголев Евгений Сергеевич. – Белгород, 2010. – 20 с.
121. Черепов, В. Д. Искусственный каменный материал на основе отсеков дробления карбонатных пород: состав, технологии, свойства / В. Д. Черепов. – Йошкар-Ола, 2015.
122. Тейлор, Ф. Х. У. Кристаллохимия продуктов гидратации портландцемента / Ф. Х. У. Тейлор. – М.: Стройиздат, 1976. – т. II.
123. Курочка, П. Н. Бетоны на комплексном вяжущем и мелком песке / П. Н. Курочка, А. В. Гаврилов // Инженерный вестник Дона. – 2013. – № 1 (24). – URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1562>. (дата обращения: 04.05.2017)
124. Грибкова, Т. Е. Совершенствование технологии вибропрессования изделий из песчаных бетонов: Автореферат дис. канд. техн. наук: 05.23.05/ Грибкова Т.Е.. – Л., 1990. – 27 с.
125. Кузин, В. Н. Составы мелкозернистых бетонов и их влияние на формуемость, структуру и прочность / В. Н. Кузин, М. В. Младова, Т. Н. Мирзабаев // Мелкозернистые бетоны и конструкции из них. – М.: НИИЖБ, 1985. – С. 11-18.
126. Кунцевич, О. В. Влияние органических добавок на параметры условно-замкнутых пор в бетонах // Исследование бетона и железобетона: тр. ЛИИЖТ / под общ. ред. А. В. Саталкина. – Л., 1972. – вып. 341. – С. 23-29.
127. Сычев, М. М. Твердение вяжущих веществ / М. М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1974. – 420с.
128. Теория цемента / А. А. Пащенко, Е. А. Мясникова, В. С. Гумен [и др.]. – Киев: Будивельник, 1991. – 166 с.
129. Кудяков, А.И. Проектирование и использование заполнителя с оптимальной межзерновой пустотностью в бетоне / А.И. Кудяков, А.Г. Смирнов, Г.Г. Петров, Н.П. Душенин // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1987. – № 7. – С. 135-138.

130. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества / Волженский, А. В. – М.: Стройиздат, 1986. – 464с.
131. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л. Г. Шпынова, В. И. Чих, М. А. Саницкий [и др.]. – Львов: Высшая школа, 1981. – 160 с.
132. Полак, А. Ф. Твердение минеральных вяжущих веществ / А. Ф. Полак, В. В. Бабков, Е. П. Андреева. – Уфа: Башкирское книжное изд-во, 1990. – 215 с.
133. Кравченко, И. В. Высокопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы / И. В. Кравченко, Б. Э. Юдович, М. Т. Власова. – М.: Стройиздат, 1971. – 231 с.
134. Байков, А. А. Портландцемент и теория твердения гидравлических цементов / А. А. Байков // Техничко-экономический вестник. – 1923. – Т.3. – № 6-7. – С. 206-215.
135. Курбатова, И. И. Химия гидратации портландцемента / И. И. Курбатова. – М.: Стройиздат, 1977. – 154 с.
136. Изменение состава жидкой фазы при гидратации цемента в различных температурных условиях и в присутствии добавки / В. Н. Покровская, Ю. М. Бутт, В. М. Колбасов, Л. А. Добронравова // Науч. Труды МХТИ. – 1969. – Вып. 63. – С. 22-37.
137. Селяев, В.П. Физико-химические основы механики разрушения цементных композитов / В.П. Селяев, П.В. Селяев. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. – 2018. – 220 с.
138. Frank, D. Optimisierung der Mischung sowie Verifizierung der Eigenschaften sauerresistente Hochleistungsbetone / D. Frank, K. Friedemann, D. Schmidt // Betonwerk Fertigteil-Technik. – 2003. – № 3. – P. 30-38.
139. Золь-гель композиции полифункционального назначения / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, А. Н. Бутенко [и др.]; под. ред. Г. Д. Семченко. – Радуга, 2011. – 240 с.

140. Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения / В. Т. Ерофеев, Е. А. Митина [и др.] // Строительные материалы. – 2007. – № 11. – С. 56-57.
141. Baronio, G. Mechanical properties and durability of super plasticized silica fume mortars / G. Baronio, G. Mantegazza, G. Carminati // *Admixtures for Concrete. Improvement of Properties: Proceedings of the International Symposium held by RILEM*. – London: Chapman and Hall, 1990. – P. 241-254.
142. Выродов, Г. В. Исследование процессов гидратации минеральных вяжущих веществ / Г. В. Выродов // *Твердение цемента*. – Уфа: НИИпромстрой, 1974. – С. 3-11.
143. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 383 с.
144. Шейкин, А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.
145. Краснов, А. М. Высоконаполненный мелкозернистый песчаный бетон повышенной прочности / А. М. Краснов // *Строит. материалы*. – 2003. – № 1. – С. 36-37.
146. Лотов, В. А. Движущая сила процессов гидратации и твердения цемента / В. А. Лотов // *Техника и технология силикатов*. – 2011. – Т. 18. – № 4. – С. 23-27.
147. К вопросу о гидратации и твердении портландцемента. / Ю. С. Малинин, Л. Я. Лопатникова, В. Н. Гусева, Н. Д. Клишанис / *Международная конференция РИЛЕМ*. – М.: Стройиздат, 1964. – С. 147-164.
148. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – V. 41. – P. 666-678.
149. Thomas, J. J. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration / J. J. Thomas // *Journal of American Ceramic Societies*. – 2007. – V. 90. – № 10. – P. 3282-3288.
150. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration / P. Juilland, E. Galussi, R. Flatt, K. Scrivener // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – V. 40. – P. 831-844.

151. Слоэн, Н. Дж. А. Упаковка шаров / Н. Дж. А. Слоэн // В мире науки: Scientific American. Издание на русском языке, 1984. – № 3. – С. 72-82.
152. 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.
153. Железцов, А. В. Магнитные явления в растворах / А. В. Железцов // Электронная обработка материалов. – 1976. – № 4. – С. 25-31.
154. Киргинцев, А. Н. К вопросу о влиянии магнитного поля на физико-химические свойства растворов / А. Н. Киргинцев, В. М. Соколов, В. И. Хананев // ЖФХ. – 1968. – Т. 48. – С. 301-303.
155. Роль цикловой магнитной обработки воды затворения в управлении свойствами и процессами гидратации и структурообразования цементных систем / В. Н. Сафронов, Н. П. Горленко, Ю. С. Саркисов, Ю. А. Абзаев, [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 4. – С. 135-148.
156. Классен, В. И. Омагничение водных систем / В. И. Классен. – М.: Химия, 1978. – 238 с.
157. Горленко, Н. П. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем: монография / Н. П. Горленко, Ю. С. Саркисов. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2011. – 264 с.
158. Кудяков, А.И. Управление технологическими процессами производства модифицированных бетонов / А. И. Кудяков, В. А. Кудяков, С. А. Лукьянчиков, К. Л. Кудяков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – №6. – С. 116-126.
159. Тебенихин, Е. Ф. Обработка воды магнитным полем в теплоэнергетике / Е. Ф. Тебенихин, Б. Т. Гусев. – М.: Энергоиздат, 1970. – 144 с.
160. Свойства твердеющих композиций на омагниченной воде / В. Н. Сафронов, Г. Г. Петров, С. А. Кугаевская [и др.] // Вестник ТГАСУ. – 2005. – №1. – С. 134-142.

161. Кузнецов, В. М. Метод высокотемпературной УЗ обработки порошков / В. М. Кузнецов, А. Н. Баранов // Докл. РАН. Серия химическая. – 1997. – Т. 352. – № 3. – С. 353.
162. Ханукаев, Б. Б. Активация твердофазного синтеза / Б. Б. Ханукаев, Н. С. Ханукаева // Журнал физической химии. – 1998. – Т. 62 – С. 1607.
163. Сафронов, В. Н. Электрофизические технологии активации строительных материалов / В. Н. Сафронов. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2006. – 140 с.
164. Белов, В. В. Оптимизация гранулометрического состава композиций для изготовления безобжиговых строительных конгломератов / В. В. Белов, М. А. Смирнов // Вестник Центрального регионального отделения РААСН. – Воронеж: РААСН, ВГАСУ, 2010. – Вып. 9. – С. 65-72.
165. Селяев, В.П. Свойства и опыт применения диоксида кремния, синтезированного из диатомита / В.П. Селяев, А.К. Осипов, П.В. Селяев, О.В. Лияскин, Е.Л. Кечуткина // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. – 2020. – № 2. – С. 7-19.
166. Collacicco, G. Electrical potential of the water surface / G. Collacicco // *Chemica Scripta*. – 1988. – № 2. – V. 28. – P. 141-144.
167. Lo, S.Y. Evidence for the existence of stable-water-clusters at room temperature and normal pressure / S.Y. Lo, X. Geng, D. Gann // *Physics Letters A*. – 2009. – V. 373. – P. 3872-3876.
168. Формирование структур твердения в системе «низинный торф – активированная вода» / Н. О. Копаница, М. А. Ковалева, В. Н. Сафронов [и др.] // Вестник ТГАСУ. – 2009. – №2. – С. 111-120.
169. Технология наномодифицирования строительных материалов / Е. В. Королёв, В. А. Смирнов, А. И. Альбакасов [и др.] // Материалы XV Академических чтений РААСН – междунар. науч.-техн. конф.: Достижения и проблемы материаловедения и модернизация строительной индустрии. – Казань: КазГАСУ, 2010. – Том 1 – С. 280-285.

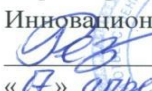
170. Староверов, В. Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня / В. Д. Староверов. – Санкт-Петербург, 2008. – 176 с.
171. François De Larrard Concrete optimisation with regard to packing density and rheology / François De Larrard // 3rd RILEM international symposium on rheology of cement suspensions such as fresh concrete. – France, 2009. – 8 p.
172. 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.
173. Гоберис, С. Кинетические особенности алюминатного цемента „Gorkal - 40” в суспензиях с микрокремнеземом и полифосфатом натрия / С. Гоберис, И. Пундене, Э. Спудулис // Цемент и его применение. – 2002. – № 4. – С. 21-23
174. Копаница, Н. О. Влияние добавки термомодифицированного торфа на технологические свойства строительных смесей для 3d-печати / Н. О. Копаница, Е. А. Сорокина, О. В. Демьяненко // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2018. – № 4. – С. 122-134.
175. Белов, В.В. Теоретическое обоснование оптимальных зерновых составов композиционных материалов с минеральными наполнителями / В. В. Белов, П. В. Куляев // Строительство и реконструкция. – 2017. – № 5 (73). – С. 94-101.
176. Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками: актуальные направления разработки промышленных технологий / Ю. Н. Толчков, З. А. Михалева, А. Г. Ткачев, А. И. Попов // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – № 6 (22). – С. 57-68.
177. 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.
178. Настоящее и будущее применения нанотехнологий в производстве строительных материалов / А. И. Шуйский, Х. С. Явруян, Е. А. Торлина, [и др.]. // Вестник МГСУ. – 2012.- № 12. – С. 154-160.
179. Калашников, В. И. Бетоны: макро-, микро-, нано- и пикомасштабные сырьевые компоненты. Реальные нанотехнологии бетонов / В. И. Калашников //

- Сборник докладов конференции «Дни современного бетона», Запорожье. – 2012. – С. 38-50.
180. Зобов, К. В. Влияние поверхности распределённых наночастиц на макропараметры текучих сред: диссертация канд. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Зобов Константин Владимирович. – Новосибирск, 2016. – 200 с.
181. Староверов, В. Д. Особенности структурирования воды затворения углеродными наночастицами / В. Д. Староверов // Доклады 65-й научной конференции профессоров, преподавателей, научных руководителей, инженеров и аспирантов университета. – СПб.: СПбГАСУ, 2008. – Ч.1. – С. 210-213.
182. Королев, Е. В. Модифицирование строительных материалов нанокремнеземными трубками и фуллеренами / Е. В. Королев, Ю. М. Баженов, В. А. Береговой // Строительные материалы. – 2006. – № 8. – С. 2-4.
183. 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.
184. Демьяненко, О. В. Влияние наночастиц диоксида кремния на эксплуатационные свойства цементных систем / О. В. Демьяненко, Н. О. Копаница // Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. – Томский государственный архитектурно-строительный университет, 2015. – С. 408-411.
185. Копаница, Н. О. Цементные композиции, модифицированные комбинированными нанодисперсными добавками / Н. О. Копаница, Ю. С. Саркисов, О. В. Демьяненко, А. В. Горшкова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – №4. – С. 101-106
186. Моделирование структурного состояния аморфного таркосила / Ю. А. Абзаев, Н. О. Копаница, В. А. Клименов, [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. – № 3 (50). – С. 121-133.
187. Патент 2 576 766 МПК C04B 7/00, C04B 28/02, C04B 24/00, C04B 111/20. Способ получения модифицирующей добавки для цементной композиции и цементная композиция: №2015101778/03: заявл. 21.01.2015: опубл 10.03.2016/

- Н.О. Копаница, А.В. Касаткина, О.В. Демьяненко, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко. – 7 с.
188. Пухаренко, Ю. В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Ю. В. Пухаренко, В. А. Никитин, Д. Г. Летенко // Строительные материалы. Наука. [приложение к научно-техническому журналу «Строительные материалы». – 2006. – № 9.] – 2006. – № 8 – С. 11-13.
189. Баумгартнет, Я. Добавки к бетону для эффективных решений при производстве сборного железобетона / Я. Баумгартнет // Бетонный завод. – 2005. – №1. – С. 4-7.
190. Королев, Е. В. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами / Е.В. Королев, М.И. Кувшинова // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 85-88.
191. Gaitero, J. J. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles / J. J. Gaitero, I. Campillo, A. Guerrero // Cem. Concr. Res. – 2008. – Vol. 38. – P. 1112-1118.
192. Саркисов, Ю.С. Синергетика и принципы неравновесного строительного материаловедения / Ю.С. Саркисов, Т.В. Кузнецова // Техника и технология силикатов. – 2009. – № 4-2. – С.2-6.
193. Князева, Е.Н. Основные принципы синергетического мировоззрения / Е.Н. Князева, С.П. Курдюмов // АНО «Центр междисциплинарных исследований им. С.П. Курдюмова «Сретенский клуб». – URL: <https://spkurdyumov.ru/philosophy/osnovnye-principy-sinergeticheskogo-mirovozreniya>. (дата обращения: 04.01.2022).
194. Белов, В. В. Компьютерное моделирование и оптимизирование составов строительных композитов: монография [Текст] / В. В. Белов, И. В. Образцов. – Тверь: ТвГТУ, 2014. – 124 с.
195. Кудяков, А.И. Способ определения межзерновой пустотности заполнителя. Авторское свидетельство SU 1404945 A1, 23.06.1988. Заявка № 4156864 от 08.12.1986.

196. 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.
197. Griffin, William C., Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants / William C. Griffin // Journal of the Society of Cosmetic Chemists. – 2009. – Т. 5 (4). – 249-56.
198. De Larrard, F. Concrete mixture proportioning. / F. De Larrard // A scientific approach. – London and New York, 1998. – P. 448.
199. 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. – Vol. 45. – № 1. – P. 1359-1374.
200. Макарова, И.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов / И.А. Макарова, Н.А. Лохова: учеб. пособие. – 2-е изд. перераб. и доп. – Братск: Изд-во БрГУ, 2011. – 139 с.
201. Лотов, В.А. Термокинетические исследования в системе «цемент-микрокремнезем-суперпластификатор-вода / В. А. Лотов, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, О.А. Зубкова // Техника и технология силикатов. – 2021. – Т.28. – № 2. – С. 42-49.
202. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – 1981. – 395 с.
203. Копаница, Н. О. Строительные материалы на основе модифицированных торфов Сибири: монография / Н. О. Копаница, А. И. Кудяков, Ю. С. Саркисов. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2013. – 295 с.
204. Хохряков, О. В. Безусадочный цементный раствор для омоноличивания стыков железобетонных конструкций: автореферат дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Хохряков Олег Викторович – Казань, 2006. – 207 с.
205. Roquier, G. The 4-parameter Compressible Packing Model (CPM) including a new theory about wall effect and loosening effect for spheres / G. Roquier // Powder Technology. – 2016. – Vol. 302. – № 1. – P. 247-253.

206. Stovall, T. Linear packing density model of grain mixtures / T. Stovall, F. De Larrard, M. Buil // Powder Technology. – 1986. – Vol. 48. – № 1. – P. 1-12.
207. Cundall, P. A discrete numerical model for granular assemblies / P. Cundall // Geotechnique. – 1979. – Vol. 29. – №1. – P. 47-65.
208. Программное обеспечение для проектирования состава бетона: сайт. – 2020. – URL: <https://t-sim.ru> (дата обращения: 07.02.20).
209. Строкова, В.В. Малые архитектурные формы: состав и свойства бетона для их изготовления / В.В. Строкова, Н.О. Хмара, В.В. Нелюбова, Н.А. Шаповалов // Вестник белгородского государственного технологического университета имени В.Г. Шухова. – 2021. – № 11. – С. 8-31.
210. Рахимбаев, Ш.М. Перспективные пути совершенствования силикатных вяжущих материалов / Ш.М. Рахимбаев, Т.В. Аниканова // Техника и технология силикатов. – 2019. – №2. – С. 39-42.
211. Рахимов, Р.З. Исследование влияния комплексных добавок на основе карбонатных пород и термоактивированной полиминеральной глины на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня / Р.З. Рахимов, З.А. Камалова, Е.Ю. Ермилова, Р.И. Гуляева // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – №1. – С. 198-205.

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «Кадегис»
Инновационный центр Сколково
 Р.О. Резаев
«17» апреля 2019 г.
г. Москва



АКТ
о внедрении результатов исследования оптимизации плотности упаковки
мелкозернистого бетона

Комиссия в составе ведущего научного сотрудника Смирновой Е.И., со стороны ООО «Кадегис», профессора кафедры СМиТ, д.т.н. Копаницы Н.О., ассистента кафедры СМиТ Демьяненко О. В. со стороны ФБГОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» составила настоящий акт о том, что в период с 01.08.2018 по 30.03.2019 в программное обеспечение, разрабатываемое ООО «Кадегис» были внедрены результаты исследований по оптимизации плотности упаковки заполнителей мелкозернистого бетона.

Для оптимизации плотности упаковки мелкозернистого бетона была использована следующая исходная информация:

- гранулометрический анализ песка выполненный по ГОСТ 8269.0-97;
- гранулометрический анализ мелкозернистого щебня выполненный по ГОСТ 8269.0-97;
- условия вибрирования смеси заполнителей: длительность, пригруз;
- данные о насыпной и истинной плотности.

Полученные данные являются входными параметрами в модель плотности упаковки – СРМ (Compressible Packing Model). Данная модель позволяет провести анализ смеси заполнителей и определить их соотношение, обеспечивающее максимальную плотность упаковки. Результаты сравнения теоретических и экспериментальных данных представлены на рисунке 1. Программное обеспечение для оптимизации плотности упаковки разрабатывалось на языке C++ с использованием фреймворка Qt и является основой для новейших методов проектирования бетонных смесей.

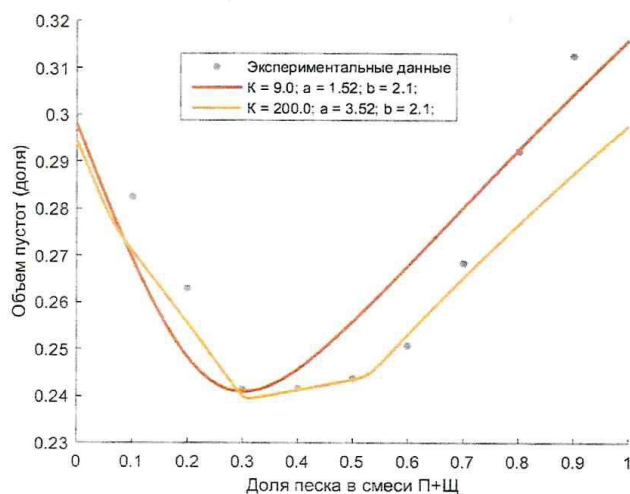


Рисунок 1. Сравнение экспериментальных и теоретических данных по плотности упаковки смесей заполнителей мелкозернистого бетона

Результаты сравнения, приведенные на рисунке 1, позволяют разработать математические модели для оптимизации подвижности бетонных смесей на основе гранулометрического анализа заполнителей, что является важной задачей для не только практики российских производств, но и также и зарубежных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые результаты исследования по оптимизации плотности упаковки позволяет использовать методы компьютерного моделирования при проектировании бетонных смесей для получения высококачественного мелкозернистого бетона. Результаты исследований внедрены в программное обеспечение для проектирования бетонных смесей, разрабатываемое ООО «Кадеги» в технопарке Сколково.

 Смирнова Е.И.
 Копаница Н.О.
 Демьяненко О.В.

Приложение 2. Акты опытно-промышленных испытаний

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «ИСЦ «Стройпроект»
 С.Д. Капарулин
« 8 » 2019 г.
г. Томск



АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний мелкозернистого бетона с модифицирующими добавками

Комиссия в составе главного инженера Ермакова Ю.А., со стороны ООО «ИСЦ «Стройпроект»», профессора кафедры СМиТ, д.т.н. Копаницы Н.О., ассистента кафедры СМиТ Демьяненко О. В. со стороны ФБГОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» составила настоящий акт о том, что в период с 13.05.2019 по 05.07.2019 на базе ООО «ИСЦ «Стройпроект»» были выпущена партия высококачественного мелкозернистого с полифункциональной добавкой.

Для приготовления мелкозернистого бетона были использованы следующие сырьевые материалы:

- портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н Топкинского цементного завода по ГОСТ 31108-2016;
- в качестве крупной фракции заполнителя использовался отсев фракции 2,5-5 мм щебня из гравия Кандинского месторождения ПГС Томской области, соответствующий требованиям ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 26633-2015;
- песок строительный Кудровского месторождения Томской области по ГОСТ 8736-2014;
- пластификатор «MC-POWERFLOW 7951»;
- полифункциональная добавка (ПД).

Водоцементное отношение 0,34. Добавка (ПД) была получена путем смешивания компонентов (МТ-600, микрокремнезем, микрокальцит, нанодисперсный диоксид кремния). В смеситель интенсивного действия поочередно загружались компоненты в последовательности: микрокальцит, микрокремнезем, МТ-600, нанодисперсный диоксид кремния (Ts38) для получения однородной смеси.

Для приготовления бетона использовался состав, приведенный в табл. 1.

Таблица 1. – Состав для получения мелкозернистого бетона

Материалы	Расход на м ³ , кг
Цемент	521
Песок 2,5-0,16 мм	588
Отсев щебня из гравия 2,5-5 мм	1141
Пластификатор	1,56
ПД	26,05

Дозирование сырьевых материалов осуществлялось по массе. Смесь готовили в циклическом смесителе принудительного действия EUROMIX 600.300/300М, перемешивание осуществлялось в течение 5 мин.

По ГОСТ 26633-2015 от партии бетона были отобраны пробы и проведены испытания на соответствие требованиям по ГОСТ 10180- 2012, 10060-2012, ГОСТ 12730.5-84. Испытания проводились в лаборатории ИЦ «Стромтест» ТГАСУ (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.21.СМ69).

Физико-механические характеристики бетона представлены в таблице 2

Таблица 2 Физико-механические характеристики мелкозернистого бетона

Исследуемые характеристики бетона	Достигнутые результаты
Водонепроницаемость, марка	W16
Прочность на сжатие 28 суток твердения, МПа	71
Морозостойкость, марка	F ₁₈₀₀
Подвижность, ОК, см	17

Результаты, приведенные в таблице 2 подтверждают ранее полученные данные о эффективности полифункциональной добавки на свойства мелкозернистого бетона. Полученный мелкозернистый бетон соответствует требованиям ГОСТ 26633-2015. Полученный мелкозернистый бетон имеет повышенные показатели качества и рекомендован к производству.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые опытно-промышленные испытания подтвердили достоверность результатов проведенных исследований по высококачественного мелкозернистого бетона с использованием полифункциональной добавки. Предложенная технология получения высококачественного мелкозернистого бетона внедрена в ООО «ИСЦ «Стройпроект»».


Ермаков Ю.А.

Копаница Н.О.

Демьяненко О.В.



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Томский государственный архитектурно-строительный университет»

пл. Соляная, 2, г. Томск, 634003, телефон (3822) 65-32-61, факс (3822) 65-24-22, e-mail: canc@tsuab.ru
ОКПО 02069295690001, ОГРН 1027000882886 ИНН/КПП 7020000080/701701001

1803.10.22 № 581-05-11

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Волокитин

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы

Демьяненко Ольги Викторовны

Результаты диссертационной работы Демьяненко О.В. «Мелкозернистые бетоны с многоуровневой структурой, регулируемой полифункциональной добавкой и повышенными эксплуатационными свойствами» используются при выполнении дипломных и научно-исследовательских работ и при чтении спецкурса для бакалавров и магистрантов 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



УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО "ПСК "ВЕСТА"

М.В. Секретов

«15» марта 2020г.

г. Томск

АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний мелкозернистого бетона с комплексной полифункциональной добавкой

Комиссия в составе главного инженера Архангельского А.В. со стороны ООО «ПСК «ВЕСТА»», профессора кафедры СМиТ, д.т.н. Копаницы Н.О., ассистента кафедры СМиТ Демьяненко О. В. со стороны ФБГОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» составила настоящий акт о том, что в период с 07.08.2020 по 07.09.2020 на базе ООО «ПСК «ВЕСТА»» была выпущена партия мелкозернистого бетона с комплексной полифункциональной добавкой с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Для приготовления мелкозернистого бетона были использованы следующие сырьевые материалы:

- портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н Топкинского цементного завода по ГОСТ 31108-2016;

- в качестве крупной фракции заполнителя использовался отсев фракции 2,5-5 мм щебня из гравия Кандинского месторождения ПГС Томской области, соответствующий требованиям ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 26633-2015;

- песок строительный Кудровского месторождения Томской области по ГОСТ 8736-2014;

- комплексная полифункциональная добавка (ПД).

Добавка (ПД) была получена путем смешивания компонентов (МТ-600, микрокремнезем, Микрокальцит, нанодисперсный диоксид кремния). В смеситель интенсивного действия поочередно загружались компоненты в последовательности: микрокальцит, микрокремнезем, МТ-600, нанодисперсный диоксид кремния (Ts38) для получения однородной смеси. Добавка готовилась в ТГАСУ.

Для приготовления бетона использовался состав, рассчитанный с помощью программного комплекса T-Sim, приведенный в табл. 1.

Таблица 1 – Состав для получения мелкозернистого бетона

Материалы	Расход на м ³ , кг
Цемент	555,2
Песок 2,5-0,16 мм	550
Отсев щебня из гравия 2,5-5 мм	1223
ПД	27,7

Дозирование сырьевых материалов осуществлялось по массе. Смесь готовили в циклическом смесителе принудительного действия EUROMIX 600.300/300M, перемешивание осуществлялось в течение 5 мин.

По ГОСТ 26633-2015 от партии бетона были отобраны пробы и проведены испытания на соответствие требованиям по ГОСТ 10180- 2012, 10060-2012, ГОСТ 12730.5-84. Испытания проводились в лаборатории предприятия.

Физико-механические характеристики бетона представлены в таблице 2.

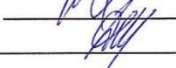
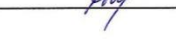
Таблица 2-Физико-механические характеристики мелкозернистого бетона

Исследуемые характеристики бетона	Достигнутые результаты
Водонепроницаемость, марка	W16
Прочность на сжатие 28 суток твердения, МПа	66
Морозостойкость, марка	F800

Результаты, приведенные в таблице 2 подтверждают ранее полученные данные о эффективности полифункциональной добавки и модернизированном способе проектирования состава МЗБ. Полученный мелкозернистый бетон соответствует требованиям ГОСТ 26633-2015. Полученный мелкозернистый бетон имеет повышенные показатели качества и рекомендован к производству.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые опытно-промышленные испытания подтвердили достоверность результатов проведенных исследований модифицированного мелкозернистого бетона. Предложенная технология получения мелкозернистого бетона с повышенными эксплуатационными характеристиками внедрена в ООО «ПСК «ВЕСТА»»/

 Архангельский А.В.
 Копаница Н.О.
 Демьяненко О.В.

Приложение 3. Технические условия



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

ОКПД 2 23.64.10



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

П.А. Елугачев

«13» 01 2022 г.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ДОБАВКА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ 236410 - 083- 02069295-2022

(вводятся впервые)

Начало действия с 13.01.2022 г.
Без ограничения срока действия

Разработано сотрудниками кафедры
СМиТ ФГБОУ ВО ТГАСУ:

д.т.н., профессор
_____ Н.О. Копаница

ст.преподаватель
_____ О.В. Демьяненко

аспирант
_____ А.А. Куликова

Томск 2022