

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

На правах рукописи



БАЛБАЛИН АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Низина Татьяна Анатольевна

Саранск 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.	5
ГЛАВА 1. СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.	12
1.1. Виды сухих строительных смесей. Классификация и функциональное назначение.	12
1.2. Основные компоненты сухих строительных смесей. Принципы разработки и модификации.	17
1.3. Перспективы развития производства сухих строительных смесей на основе модифицированных цементных вяжущих.	26
1.4. Выводы по главе 1. Цели и задачи исследования.	33
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.	35
2.1. Применяемые материалы и их свойства.	35
2.2. Методы исследований и применяемое оборудование.	43
2.3. Планирование эксперимента и статистические методы анализа экспериментальных данных.	49
ГЛАВА 3. ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИВЫХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	52
3.1. Методы анализа фрактальных структур.	52
3.2. Анализ кривых деформирования композиционных строительных материалов на основе фрактального анализа временных рядов.	58
3.3. Фрактальный анализ кривых деформирования композиционных строительных материалов на основе метода минимального покрытия.	68
3.4. Локальный фрактальный анализ и критическое поведение кривых деформирования композиционных строительных материалов.	77
3.5. Выводы по главе 3.	83

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВОВ ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ. . .	85
4.1. Экспериментальные исследования изменения свойств цементных вяжущих в зависимости от вида и содержания минеральных добавок . .	85
4.2. Влияние минеральных добавок на характеристики поровой струк- туры цементных композитов.	98
4.3. Анализ кинетики твердения цементных вяжущих, модифициро- ванных полифункциональными добавками.	103
4.4. Выводы по главе 4.	113
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МОДФИКАТОРАМИ.	115
5.1. Механическая активация сухих строительных смесей на основе цементных вяжущих с полифункциональными добавками.	115
5.2. Оптимизация составов сухих строительных смесей с полифунк- циональными добавками.	139
5.3. Номограммный метод анализа результатов многофакторного экс- перимента.	149
5.4. Выводы по главе 5.	155
ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ	156
6.1. Анализ кинетики твердения растворов ССС на основе цементных вяжущих с полифункциональными добавками.	156
6.2. Эксплуатационные и технологические характеристики цементных композитов на основе сухих строительных смесей с полифункцио- нальными добавками.	160
6.3. Фрактальный анализ кривых деформирования цементных компо- зитов на основе модифицированных составов ССС	169

6.4. Технологическая схема приготовления ССС с полифункциональ- ными добавками	178
6.5. Выводы по главе 6.	180
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	181
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	184
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.	203
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.	218

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Для различных видов строительных работ требуются бетоны и цементные растворы, отвечающие различным, порой специфическим, требованиям по прочности, водонепроницаемости, стойкости к действию агрессивных сред и т.п. Разнообразить номенклатуру выпускаемых цементных растворов и мелкозернистых бетонов, в том числе, на основе сухих строительных смесей (ССС), помогают многочисленные добавки, позволяющие достигать требуемых характеристик с одновременным снижением расхода цемента и обеспечением комплекса высоких эксплуатационных характеристик.

В последние годы для повышения плотности, долговечности, морозостойкости и коррозионной стойкости цементных растворов и бетонов на основе ССС все чаще применяют минеральные добавки (МД), в частности микрокремнезем и метакаолин. Введение активных минеральных добавок в бетоны и растворы различного назначения неминуемо сопряжено с необходимостью применения высокоэффективных добавок (пластификаторов) для регулирования реологических свойств в связи с высокой тонкостью помола МД и, соответственно, развитой поверхностью зерен минерального порошка. Наибольшей эффективностью среди таких добавок обладают суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе. При этом эффективность совместного применения минеральных и пластифицирующих добавок в составах сухих строительных смесей существенно зависит от их вида и концентрации, что требует проведения комплексных научных исследований.

Работа выполнялась в рамках фундаментальной НИР №53/10-12 «Исследование процессов формирования наноструктуры теплоизоляционных материалов на основе минеральных частиц».

Степень разработанности темы исследования. При выполнении диссертационной работы был проведен литературный научно-технический обзор по технологии получения, режимам механоактивации, видам минеральных и пластифицирующих добавок, используемых в составах ССС. Теоретическими ос-

новами работы стали исследования отечественных и зарубежных ученых, посвященных вопросам структурообразования, технологии получения и оптимизации составов ССС, способов модифицирования вяжущих дисперсных систем и бетонов пластифицирующими и минеральными добавками и изучению их свойств: М.В. Акуловой, Ю.М. Баженова, В.Г. Батракова, Г.И. Горчакова, В.С. Демьяновой, Л.И. Дворкина, В.Т. Ерофеева, В.И. Калашникова, П.Г. Комохова, В.С. Лесовика, В.И. Логаниной, О.П. Мчедлова-Петросяна, Л.Б. Сватовской, В.П. Селяева, В.И. Соломатова, В.В. Строковой, М.И. Хигеровича, А.Е. Шейкина, С.В. Федосова, Е.М. Чернышов и др., а из зарубежных специалистов Т. Беккера, Р. Кондо, С. Нагатака, В. Рамачадрана, Д.М. Роя, К. Хаттори, И. Ямото и др.

В работах, выполненных ранее, была доказана эффективность использования минеральных и пластифицирующих добавок для повышения свойств цементных композитов. Однако вопросы разработки комплексных модификаторов на основе мелкодисперсных минеральных порошков и поликарбоксилатных пластификаторов изучены не достаточно полно. В связи с этим разработка составов полифункциональных модификаторов, а также технологии получения и оптимизации модифицированных комплексными добавками сухих строительных смесей, композиты на основе которых обладают повышенными технологическими и эксплуатационными характеристиками, является актуальной задачей строительного материаловедения.

Цели и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка технологии получения и оптимизации составов сухих строительных смесей с комплексными модификаторами, композиты на основе которых обладают повышенными технологическими и эксплуатационными показателями.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Обосновать целесообразность использования полифункциональных добавок, позволяющих решать комплекс технологических задач и получать композиты на основе ССС с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

2. Провести анализ технологических и эксплуатационных характеристик цементных композитов, модифицированных минеральными и пластифицирующими добавками.

3. Изучить влияние механической активации на свойства цементных композитов с полифункциональными добавками.

4. Разработать и оптимизировать составы композиционных цементных вяжущих и композитов на основе ССС, содержащих комплексные модификаторы, с позиций обеспечения комплекса повышенных свойств.

5. Изучить кинетику твердения цементных композитов с полифункциональными модификаторами на основе минеральных и пластифицирующих добавок.

6. Провести опытно-промышленное апробирование разработанных составов сухих строительных смесей; разработать нормативную документацию на производство сухих строительных смесей на основе комплексных добавок и рекомендаций по их использованию.

Научная новизна исследования.

Установлены закономерности комплексного влияния пластифицирующей (Melflux 1641 F) и минеральных добавок 4 видов (микрокремнеземы конденсированные неуплотненный и уплотненный Новокузнецкие МК-85 и МКУ-85, микрокремнезем неуплотненный Братский МК-85 и метакаолин) на водопотребность и загущающую способность цементных вяжущих. Получены зависимости, описывающие скорость набора пластической прочности модифицированных цементных композиций в процессе твердения. Установлена возможность регулирования скорости процесса гидратации путем варьирования соотношения минеральных добавок и поликарбоксилатного пластификатора Melflux 1641 F, позволяющая продлевать жизнеспособность смеси на 1÷3 ч.

Разработаны экспериментально-статистические модели изменения упруго-прочностных характеристик модифицированных цементных вяжущих и ССС на их основе. Выявлены закономерности влияния механической активации составов ССС с полифункциональными модификаторами на свойства цементных

композитов на их основе. Установлено влияние комплексных модификаторов на изменение упруго-прочностных и адгезионных характеристик, а также поровую структуру цементных композитов. Выявлено, что наименьшей пористостью и, как следствие, наиболее высокими прочностными показателями обладают составы, содержащие комплексные добавки с метакаолином и микрокремнеземом Новокузнецким неуплотненным.

Разработана методика фрактального анализа кривых деформирования композиционных материалов при сжатии, позволяющая определять точки «критических» состояний композита в процессе нагружения. Определены положения «критических» точек кривых деформирования модифицированных цементных композитов, характеризующих: зарождение в структуре первых микротрещин; начало процесса интенсивного образования микро- и макродефектов; момент формирования макротрещин, приводящих к лавинообразному разрушению образца.

Теоретическая и практическая значимость работы.

В диссертации изложены научно-обоснованные технические и технологические решения получения цементных композитов с полифункциональными модификаторами на основе минеральных и пластифицирующих добавок, обладающие комплексом свойств, позволяющих отнести их к составам общестроительного назначения. Теоретическая значимость работы состоит в использовании фундаментальных научных исследований в области структурообразования модифицированных композиционных материалов на основе цементных вяжущих, в том числе сухих строительных смесей.

Разработаны и оптимизированы составы сухих строительных смесей с комплексными модификаторами на основе поликарбоксилатного суперпластификатора Melflux 1641 F и минеральных добавок (метакаолин и микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный), а также режимы их механической активации, позволяющие получать композиты со следующими характеристиками: предел прочности при сжатии 44,3÷56,9 МПа; водоудерживающая способность 98÷99%; адгезионная прочность 0,69÷1,04 МПа; водопоглощение по массе

5,8÷9,1%; объем открытых капиллярных пор 10,9÷15,2%. Разработанные составы ССС соответствуют маркам по подвижности П_{к2} ÷ П_{к3} и морозостойкости F75÷F300.

Разработана технологическая схема производства составов ССС с полифункциональными модификаторами на основе минеральных и пластифицирующих добавок и проект стандарта организации «Смеси сухие строительные. Технические условия».

Методология и методы диссертационного исследования.

Методологической основой диссертационного исследования послужили современные положения теории и практики создания сухих строительных смесей на основе модифицированных комплексными добавками цементных вяжущих. При проведении научных исследований использовались стандартные средства измерений и методы исследования физико-механических характеристик цементных композитов, полученных с использованием современного испытательного оборудования.

Положения, выносимые на защиту:

– закономерности изменения технологических и эксплуатационных характеристик модифицированных цементных вяжущих и композитов на основе ССС в зависимости от вида и концентрации полифункциональных добавок, П/Ц отношения и режима механической активации компонентов;

– теоретические и экспериментальные результаты исследования механизма разрушения строительных композиционных материалов на основе методов фрактального анализа;

– составы модифицированных цементных композитов на основе сухих строительных смесей с полифункциональными модификаторами, обладающие комплексом повышенных свойств.

Достоверность результатов диссертационного исследования и выводов по работе работы подтверждена сходимостью большого числа экспериментальных данных, полученных с применением комплекса стандартных и высокоинформативных методов исследования, их непротиворечивостью известным зако-

номерностям. Выводы и рекомендации работы получили положительную апробацию и внедрение в строительной практике.

Внедрение результатов исследований.

Апробация полученных результатов в промышленных условиях осуществлялась в ООО «Инжиниринговая конструкторская компания» (г. Саранск).

Теоретические положения диссертационной работы, а также результаты экспериментальных исследований используются в учебном вопросе при подготовке бакалавров и магистров по направлению 270800 «Строительство» по профилям «Промышленное и гражданское строительство» и «Городское строительство и хозяйство».

Апробация результатов.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: научно-технических семинарах кафедры «Строительные конструкции» МГУ имени Н.П. Огарёва (г. Саранск); международных научно-технических конференциях: «Проблемы современного бетона и железобетона» (г. Минск, 2011), «Актуальные вопросы строительства» (г. Саранск, 2011-2013); «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии» (г. Тула, 2011–2012); «Строительство-2012» (г. Ростов-на-Дону, 2012); «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона» (г. Саратов, 2012 – 2014); «Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов» (г. Саранск, 2013), «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов» (г. Пенза, 2013 – 2014), «Архитектура и строительство Казахстана в условиях глобальной интеграции» (г. Алматы, 2015). Статьи были опубликованы в журналах: «Вестник ТГАСУ» (г. Томск), «Региональная архитектура и строительство» (г. Пенза), «Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура» (г. Волгоград).

Личный вклад автора состоит в разработке составов сухих строительных смесей на основе комплексных модификаторов, получении результатов исследований, их обобщении и анализе.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 статей, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 219 страницах машинописного текста, в том числе 96 рисунков, 21 таблица, и список литературы из 164 наименований.

Диссертационная работа выполнялась на кафедре «Строительные конструкции» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» в соответствии с паспортом специальности 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» и, в частности, с формулой специальности «Строительные материалы и изделия – область науки и техники, занимающаяся разработкой научных основ получения строительных материалов различного назначения и природы, включающая выбор сырья, проектирование состава, управление физико-химическими процессами структурообразования и технологией, обеспечивающими высокие эксплуатационные свойства изделий и конструкций при механическом нагружении и воздействии окружающей среды» и пунктом области исследования: п. 16. Развитие теоретических основ и технологии получения сухих строительных смесей различного назначения.

Автор выражает глубокую благодарность академику РААСН, д-ру техн. наук, профессору В.П. Селяеву, ген. директору ЗАО «НТИЦ прикладных нанотехнологий», к.т.н., профессору Санкт-Петербургского государственного политехнического университета А.Н. Пономарёву, с.н.с. ЗАО «НТИЦ прикладных нанотехнологий» А.А. Козееву за оказанную помощь и научные консультации по диссертационной работе.

1. СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Виды сухих строительных смесей. Классификация и функциональное назначение

На сегодняшний день технология изготовления строительных растворов уже давно отошла от классического варианта, когда требуемые характеристики обеспечивались исключительно подбором компонентного состава: вяжущего, наполнителей, заполнителей. В настоящее время требуемых технологических и эксплуатационных характеристик цементных композитов на основе ССС достигают за счет применения целой группы модифицирующих добавок, позволяющих получить необходимый эффект. Применение комплексных модификаторов позволяет максимально использовать положительные и устранить отрицательные свойства индивидуальных добавок. Правильно сочетая типы и количественные соотношения добавок можно направленно регулировать структуру и, соответственно, физико-механические свойства цементного камня, что в совокупности приводит к повышению эксплуатационных характеристик бетонов и растворов.

С 1990 года производство сухих строительных смесей во всем мире растет чрезвычайно быстро. В 2006 во всем мире впервые было произведено более чем 100 млн. т. [1]. Этот рост обеспечен, в основном, за счет новых рынков сбыта в Восточной Европе, включая Россию, на Ближнем Востоке (ОАЭ и другие) и в Китае, что связано с переходом в этих странах от традиционных трудоемких методов строительства к механизированным процессам с применением готовых продуктов заводского изготовления, в том числе сухих строительных смесей. Основные преимущества данных смесей перед традиционными, готовящимися непосредственно на строительной площадке, – это высокое гарантированное качество данных материалов и снижение трудоемкости и временных затрат в процессе строительства.

При современном развитии экономики России все больше увеличивается потребление цемента, а также растет спрос на сухие строительные смеси, про-

изводимые непосредственно на территории нашей страны [2]. ССС в относительно короткий период времени завоевали на отечественном рынке признание строителей и практически полностью вытеснили растворные смеси. Объемы их потребления ежегодно увеличиваются, а номенклатура постоянно расширяется. Сфера применения сухих строительных смесей разнообразна и включает следующие виды работ: монтажные, кладочные, плиточные, шпатлевочные, гидро- и теплоизоляционные, устройство полов и т.д. [3].

Стоит отметить, что темп прироста потребления сухих строительных смесей относительно слабо коррелирует с темпом прироста (спада) ввода в эксплуатацию жилья ($R^2 = 0,63$), сильнее – с индексом физического объема работ по виду деятельности «строительство» ($R^2 = 0,79$), но наиболее тесная статистическая взаимосвязь отмечена с темпом роста реального ВВП ($R^2 = 0,93$) [4].

Сухие строительные смеси – это смеси сухих компонентов, содержащие вяжущие, наполнители, заполнители, модифицирующие добавки и изготовленные в заводских условиях [5]. Классификация сухих строительных смесей установлена ГОСТ 31189-2003. ССС классифицируют по: основному назначению, применяемому вяжущему, наибольшей крупности заполнителей. Схематично классификация ССС представлена на рис.1.1.1.

По основному назначению сухие строительные смеси делятся на следующие виды:

- выравнивающие, предназначенные для выравнивания стен и потолков и, при необходимости, придания декоративных свойств (*штукатурные*), а также последующего шлифования (*шпаклевочные*);
- облицовочные (*клеевые, шовные*) – для отделки поверхности конструкций зданий и сооружений штучными отделочными изделиями из искусственных и природных материалов и заполнения швов между облицовочными изделиями;
- напольные – для устройства элементов пола, в частности, выравнивания основания под покрытие (*выравнивающие*), устройства верхнего лицевого слоя пола (*несущие*), причем в зависимости от технологии устройства данные смеси подразделяют на *уплотняемые, самоуплотняющиеся и затирочные*;

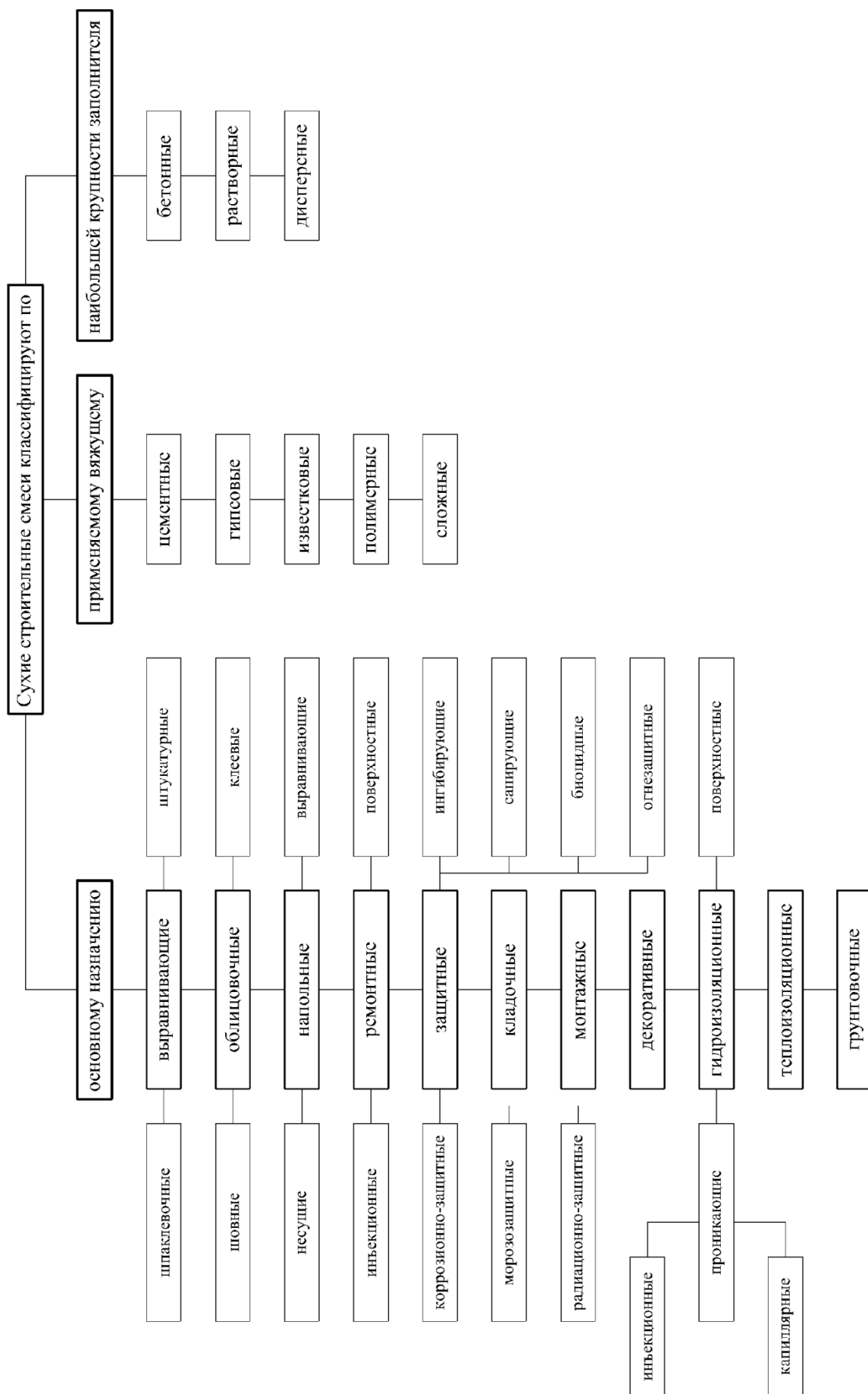


Рис. 1.1.1. Классификация сухих строительных смесей

– защитные, предназначенные для устройства защитных покрытий на поверхности строительных конструкций и изделий, в частности, для защиты арматуры железобетонных и металлических конструкций от коррозии (*ингибирующие*), предупреждения высолообразования на поверхности конструкций (*саннирующие*), от вредного воздействия и (или) предотвращения роста биологических объектов – бактерий, грибов, водорослей, лишайников и т.п. (*биоцидные*), повышения огнестойкости и (или) повышения пожарной безопасности (*огнезащитные*), повышения стойкости к воздействию коррозионных сред (*коррозионно-защитные*), повышения морозостойкости бетонных и железобетонных конструкций (*морозозащитные*), защищающие от ионизирующих излучений (*радиационно-защитные*);

– ремонтные, предназначенные для восстановления геометрических и эксплуатационных показателей бетонных, железобетонных и каменных конструкций их поверхностной обработкой (*поверхностные*) и устранения внутренних дефектов и восстановления эксплуатационных показателей конструкций зданий и сооружений (*инъекционные*);

– кладочные, предназначенные для кладки стен и перегородок из мелкоштучных изделий;

– монтажные, предназначенные для выполнения монтажных работ при установке строительных конструкций и изделий, омоноличивания стыков между ними, крепления анкеров и др.;

– декоративные, предназначенные для окончательной отделки поверхности конструкций и придания ей определенной цветовой гаммы, рельефной фактуры;

– гидроизоляционные, предназначенные для защиты конструкций зданий и сооружений от проникновения воды, наносимые на поверхность конструкций в качестве водонепроницаемого слоя (*поверхностные*), заполняющие посредством кольтматации поры и дефекты (*проникающие инъекционные*) или капиллярную пористость (*проникающие капиллярные*);

– теплоизоляционные, предназначенные для тепловой изоляции конструкций зданий и сооружений;

– грунтовочные, предназначенные для повышения прочности сцепления (адгезии) между основанием и покрытием [5].

По виду применяемых вяжущих смеси подразделяют на:

– цементные;

– гипсовые;

– известковые;

– полимерные, включающие вяжущее на основе редисперсионных полимерных порошков и водорастворимых сухих полимеров;

– сложные, состоящие из нескольких видов вяжущих веществ, при содержании каждого из них не менее 20 %.

Бетонные, растворные и дисперсные сухие смеси отличаются друг от друга крупностью заполнителя. Бетонные смеси содержат крупный и мелкий заполнитель с крупностью зерен до 20 мм; мелкий заполнитель с размером зерен до 5 мм применяется в растворных смесях; дисперсные сухие смеси содержат заполнитель с крупностью зерен не более 0,63 мм [5].

На данный момент в РФ действуют следующие ГОСТы на ССС:

– ГОСТ 31189-2003 «Смеси сухие строительные. Классификация. Термины и определения»;

– ГОСТ 31376-2008 «Смеси сухие строительные на гипсовом вяжущем. Методы испытаний»;

–ГОСТ 31377-2008 «Смеси сухие строительные штукатурные на гипсовом вяжущем. Технические условия»;

–ГОСТ 31386-2008 «Смеси сухие строительные клеевые на гипсовом вяжущем. Технические условия»;

–ГОСТ 31387-2008 «Смеси сухие строительные шпатлевочные на гипсовом вяжущем. Технические условия»;

–ГОСТ 31356-2007 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний»;

–ГОСТ 31357-2007 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Общие технические условия»;

– ГОСТ 31358-2007 «Смеси сухие строительные напольные на цементном вяжущем. Технические условия».

Основными принципами разработки ГОСТов на ССС в Российской Федерации стали:

- гармонизация с европейскими нормами (EN);
- унификация методов испытаний с европейскими нормами.

Это связано с тем, что отрасль производства ССС формировалась в тесном сотрудничестве с зарубежными специалистами, и в процессе ее развития возникли прочные интеграционные связи. Сегодня практически все крупные европейские производители сухих строительных смесей имеют производственные мощности на территории России. Одним из вариантов решения проблем гармонизации нормативных документов является адаптация европейских стандартов к российским условиям и принятие их в качестве национальных стандартов. Уже сейчас для предприятий отрасли характерна ситуация, когда в технических условиях на сухие строительные смеси в качестве методов испытаний приняты европейские методы [6].

1.2. Основные компоненты сухих строительных смесей. Принципы разработки и модификации

Современные ССС – это сложные многокомпонентные системы, главной особенностью которых является комплексный характер вяжущей части. Введение минеральных тонкодисперсных наполнителей в состав смесей влияет на процессы твердения неорганических вяжущих веществ, которые в данном случае можно рассматривать как смешанные. Многочисленные добавки-модификаторы органического и неорганического происхождения, которые обычно вводят для регулирования технологических свойств (сроки схватывания, водоудерживающая способность, подвижность растворов смесей и др.) также изменяют скорость и последовательность процессов гидратации мине-

ральных вяжущих, степень кристаллизации гидратных фаз, влияя на процессы структурообразования твердеющей системы в целом. Однако, эти изменения не всегда благоприятно сказываются на прочности затвердевших растворов, их долговечности и биологической стойкости, о чем необходимо помнить, приступая к разработке новых рецептур ССС и подбирая добавки для их модифицирования [7].

Основными компонентами ССС являются вяжущие, наполнители, заполнители, химические добавки и пигменты (при необходимости).

В качестве вяжущих материалов применяют [8]:

- портландцемент и шлакопортландцемент по ГОСТ 10178;
- общестроительные цементы по ГОСТ 31108;
- глиноземистый цемент по ГОСТ 969;
- известь по ГОСТ 9179-77;
- белый цемент по ГОСТ 965;
- гипс по ГОСТ 125;
- полимерные (на основе редисперсионных полимерных порошков и водорастворимых сухих полимеров);
- смешанные (сложные) вяжущие (на основе нескольких вяжущих веществ при содержании каждого из них не менее 20%) по нормативным или техническим документам на вяжущие конкретных видов.

Основными условиями обеспечения требуемого уровня свойств при проектировании составов сухих строительных смесей является подбор компонентного состава: вяжущего, заполнителей, наполнителей и обоснование применения функциональных добавок. Правильный подбор каждого из этих составляющих является равноценным для гарантии получения заданного уровня свойств. Портландцемент является основой большинства рецептур сухих строительных смесей. Рекомендуется применять цементы быстротвердеющие (прочность в 2 суток более 25 МПа), высокопрочные и бездобавочные (ПЦ Д-0), имеющие удельную поверхность более 450 м²/кг. Именно эти характеристики цементов в большинстве случаев обеспечивают необходимые физико-механические свой-

ства как растворных смесей, так и затвердевших растворов при минимальном расходе функциональных добавок. Но иногда используют рядовые цементы с минеральными добавками. Значительное количество рецептур базируется на применении глиноземистых цементов, обеспечивающих быстрое нарастание прочности, а также смесей портландского и глиноземистого (высокоглиноземистого) цемента для обеспечения быстрого схватывания и ранней прочности. В некоторых случаях применяют специальные цементы: декоративные, напрягающие и др. Для изготовления декоративных смесей содержание щелочей в цементных вяжущих должно быть менее 0,6% массы вяжущего [8].

Гипсовые вяжущие вещества применяются для большой номенклатуры сухих строительных смесей: штукатурок, затирок, клеев для гипсобетонных блоков, смесей для устройства полов, шпатлевок и др. В основном при производстве гипсовых вяжущих используют гипс невысоких марок (Г-2 ÷ Г-6). Содержание гипсового вяжущего в составе сухих смесей может достигать 70÷90%, поэтому от качества гипса во многом зависят свойства сухих смесей. Гипс для сухих строительных смесей должен контролироваться по следующим показателям: марка, влажность, тонкость помола, сроки схватывания. Свойства гипсовых сухих смесей дополнительно регулируются с помощью функциональных добавок, при этом учитываются сроки схватывания (замедление), прочность сцепления с основанием, пластические и водоудерживающие свойства, повышение трещиностойкости и т.д. [9].

В качестве заполнителя для ССС применяют природные минеральные или искусственно полученные зернистые материалы определенного гранулометрического состава [10 – 15]. Они являются обязательными компонентами практически всех сухих строительных смесей и составляют до 70÷80 % всего объема строительных растворных смесей, позволяя сократить расход вяжущих без заметного падения прочности растворов, а также уменьшить усадочные деформации цементного камня [9, 10]. Заполнители и наполнители в растворе способствуют ослаблению механических напряжений, возникающих в цементном камне вследствие его усадки. При этом можно снизить деформации твердею-

щих смесей примерно в 10 раз по сравнению с собственными деформациями цементного камня [16].

В качестве заполнителей применяют [8]:

- щебень или гравий по ГОСТ 26633, ГОСТ 8267;
- песок для строительных работ по ГОСТ 8736;
- пористые пески по ГОСТ 25820;
- декоративные заполнители и наполнители (мраморная крошка, слюда и др.)

по ГОСТ 22856 или нормативным и техническим документам на заполнители и наполнители конкретных видов.

Заполнитель способствует релаксации (снятию) механических напряжений, возникающих в цементном камне вследствие усадки. Важнейшими характеристиками заполнителей, используемых в составе строительных сухих смесей, являются минералогический состав, зерновой состав, плотность зерен, насыпная плотность, влажность, наличие пылевидных и глинистых частиц, глины в комках и различных примесей [9].

Согласно ГОСТ 31357-2007, наибольшая крупность зерен заполнителя $D_{\text{наиб}}$ (мм), должна быть не более:

- 20,00 – для бетонных смесей;
- 5,00 – для растворных смесей;
- 0,63 – для дисперсных смесей.

Содержание зерен наибольшей крупности заполнителя в сухих смесях определяют по остатку на сите; причем остаток на сите, соответствующий размеру зерен наибольшей крупности заполнителя, в сухих смесях должен быть не более 5,0 %, в дисперсных смесях – не более 0,5 % [8].

К вредным примесям в песках, используемых в качестве заполнителей, относят аморфные разновидности кремнезема (халцедон, опал, кремь и др.), сульфиды и сульфаты, слюду, галоидные соединения (NaCl и KCl), уголь и органические примеси [9].

В основном, в составах ССС используются кварцевые пески. Зерновой состав, форма зерен заполнителя, водопотребность и пустотность являются важ-

нейшими характеристиками заполнителей, определяющими технологические и строительно-технические свойства растворных смесей и растворов. Оптимальный, с точки зрения формирования свойств растворных смесей и растворов, гранулометрический состав заполнителя достигается, если его характеристика совпадает с «идеальной» кривой просеивания, соответствующей такому зерновому составу заполнителя, у которого упаковка зерен наиболее плотная [9].

Заполнители относят к плотным при плотности зерен более 2 г/см^3 («истинная плотность» по ГОСТ 8735) и к пористым при меньших значениях плотности [10]. Характеристикой пористых песков может служить насыпная плотность, которая для пористых песков не должна превышать 1400 кг/м^3 . В качестве пористых заполнителей используют зернистые материалы, получаемые из горных пород (ГОСТ 2263 «Щебень и песок из пористых горных пород. Технические условия»), либо готовят искусственно (ГОСТ 9757 «Гравий, щебень и песок искусственные пористые. Технические условия», ГОСТ 10832 «Щебень и песок перлитовые вспученные. Технические условия», ГОСТ 12865 «Вермикулит вспученный» и др.). Содержание вредных примесей в заполнителях не должно превышать значений, установленных в ГОСТ 26633, ГОСТ 8267 или нормативных и технических документах на смеси конкретных видов, в которых предусмотрены требования к заполнителям [8].

Пигменты (диоксид титана, сурик железный, охра и др.) должны обладать стойкостью в щелочной среде и соответствовать требованиям нормативных и технических документов на пигменты конкретных видов.

С целью коррекции фракционного состава заполнителя, для придания растворным смесям удобоукладываемости, повышения водоудерживающей способности, снижения деформаций усадки, а также в целях экономии вяжущих веществ, часть вяжущего в смесях заменяют тонкодисперсным порошкообразным материалом – наполнителем, характеризующимся размером частиц $0,05\text{--}0,16 \text{ мм}$. К таким материалам относятся тонкомолотые кварцевые пески, пылевидный природный кварц (маршалит), микрокальций, известняковая и доломит-

товая мука и др. В качестве наполнителя может использоваться также молотая слюда, молотые тальк и талькомагнезит др. [10].

Некоторые виды особо тонкозернистых наполнителей – золы-уноса ТЭС, микрокремнезем, белая сажа, метакаолин и др., являются реакционноспособными материалами. Применение данных наполнителей способствует увеличению прочности твердеющей системы и при условии использования специальных технологических приемов позволяет получать особо прочные и высокоплотные бетоны и растворы [10].

К особому виду наполнителей можно отнести волокна, которые могут быть как минерального происхождения (стекловолокна, базальтовые), так и органического (полипропиленовые, целлюлозные и др.). Волокна должны быть устойчивы по отношению к щелочной коррозии; вводятся в растворы в количестве до 1-1,5 кг/м³ [9]. Существуют следующие цели армирования ССС волокнами [17]:

- увеличение прочности при растяжении и изгибе;
- увеличение ударной вязкости;
- компенсация недостатков фракционного состава;
- снижение усадки, которая возникает при затвердевании строительного раствора и, как следствие, увеличение трещиностойкости (за счет релаксации напряжений в цементном и гипсовом камне при процессах кристаллообразования и эксплуатации);
- улучшение тиксотропных свойств и фиксирующей способности;
- увеличение морозостойкости;
- увеличение деформационной способности цементного (гипсового) камня;
- облегчение процесса шлифовки (при использовании целлюлозных волокон);
- увеличение износостойкости (при использовании полиакрилового волокна).

Основными характеристиками наполнителей и заполнителей, определяющими их влияние на технологические и строительно-технические свойства сухих строительных смесей являются: зерновой состав, предельный размер ча-

стиц, форма и характер поверхности зёрен, межзерновая пустотность и водопотребность. Важное значение имеют также: минералогический состав, наличие пылевидных и глинистых частиц, содержание глины в комках и присутствие различных примесей [10].

Существуют различные мнения по поводу оптимального зернового состава заполнителя. Большинство ученых считают более эффективным непрерывный зерновой состав заполнителей; смеси с прерывистым зерновым составом склонны к расслоению. Идеальная гранулометрическая кривая подбирается из условия, чтобы объем пустот в смеси и суммарная поверхность зерен обеспечивали требуемую подвижность растворной (бетонной) смеси при минимальном расходе вяжущего [16].

На практике даже при тщательном подборе состава и соотношения вяжущего, заполнителей и наполнителей, порой, не удается получить весь комплекс заданных характеристик сухой смеси, и применение функциональных добавок разного назначения становится неизбежным [9].

Подобрать состав сухой смеси – значит найти наиболее рациональное соотношение между составляющими, обеспечивающее необходимое качество затворенной водой смеси и затвердевшего раствора при минимальном расходе наиболее дорогостоящих компонентов. Основными дорогостоящими компонентами являются модифицирующие добавки импортного производства: редиспергируемые полимерные порошки, тонкодисперсные эфиры целлюлозы, крахмала и т.п. Также приходится пересматривать разработанные ранее рецептуры и изыскивать варианты их оптимизации с целью снижения расхода не только импортных добавок-модификаторов, но и вяжущего. Нестабильность поставок сырьевых материалов, перебои с наличием импортных модификаторов также требуют постоянных исследований по замене одних материалов другими аналогами [7].

Традиционным научно-техническим направлением в строительном материаловедении для регулирования свойств растворных смесей и растворов является применение функциональных добавок и регламентируется межгосудар-

ственными стандартами ГОСТ 24211-2008 и ГОСТ 30459-2003. Однако накопленный опыт применения добавок в технологии бетона для сухих строительных смесей может быть использован ограниченно. Это связано с определенными специфическими требованиями к добавкам для сухих строительных смесей [9].

Добавка для ССС должна:

- быть сухой и негигроскопичной;
- хорошо распределяться в смеси при сухом смешении компонентов и быть к ним химически устойчивой;
- быть быстрорастворимой или быстродиспергируемой (при затворении сухой смеси водой время растворения (диспергирования) добавки при 20°C не должно превышать 2÷10 мин);
- отвечать требованиям нетоксичности, пожаро-, взрыво- и химической опасности.

Химические добавки по эффективности действия должны соответствовать критериям ГОСТ 24211-2008. Согласно данному нормативу, добавки, применяемые для модифицирования свойств смесей, бетонов и растворов, в зависимости от основного эффекта действия подразделяют на следующие классы:

- 1) регулирующие свойства бетонных и растворных смесей;
- 2) регулирующие свойства бетонов и растворов;
- 3) придающие бетонам и растворам специальные свойства;
- 4) минеральные добавки.

Схематично разделение добавок, применяемых для модифицирования свойств смесей, бетонов и растворов представлено на рис. 1.2.1.

Разработка модифицирующих добавок для многих зарубежных и отечественных производителей сухих строительных смесей в настоящее время является приоритетным направлением [9]. Данные добавки применяют для улучшения физико-механических свойств и достижения определенных эксплуатационных и технологических характеристик ССС.

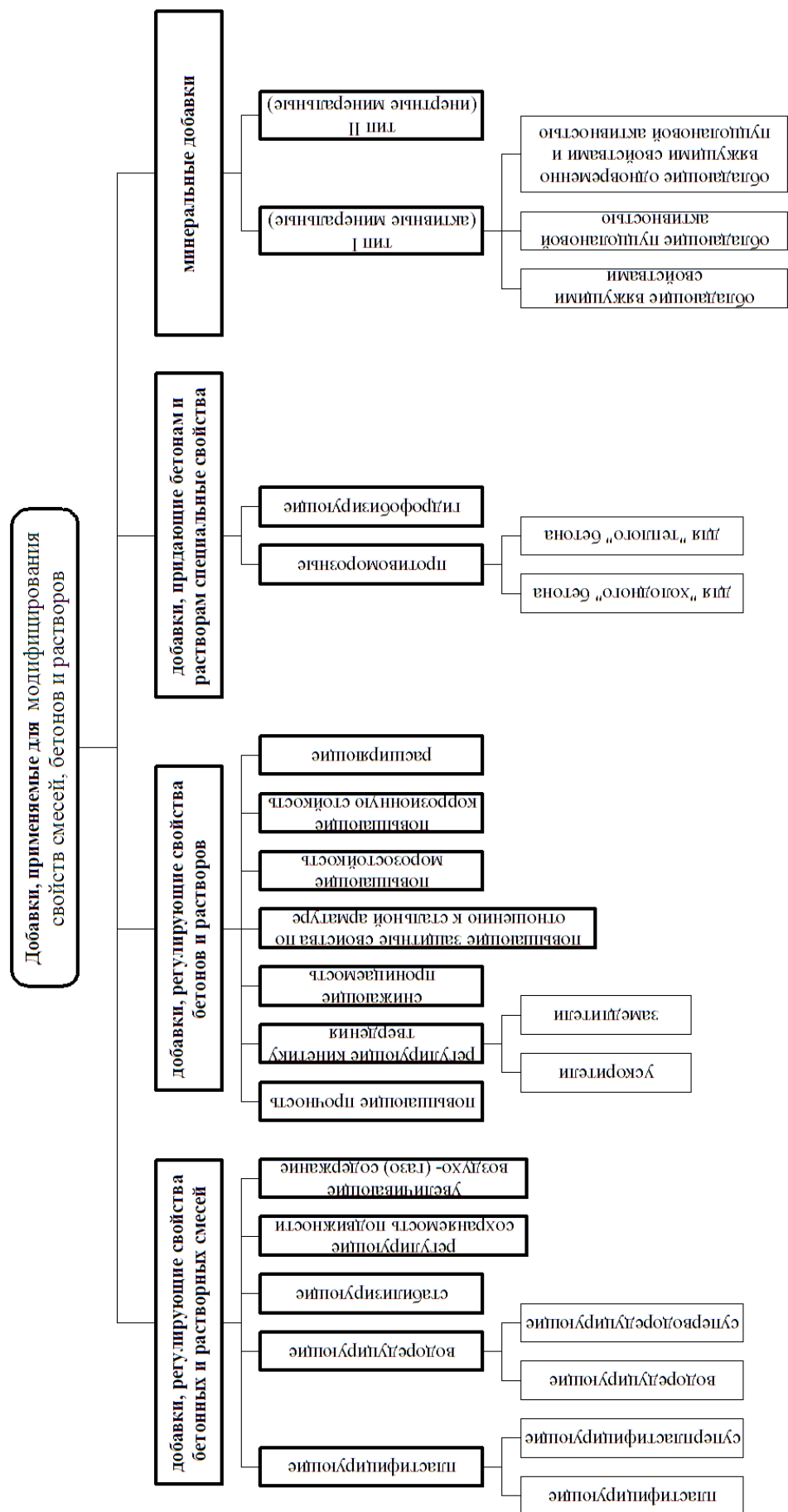


Рис. 1.2.1. Добавки, применяемые для модифицирования свойств смесей, бетонов и растворов [18]

1.3. Перспективы развития производства сухих строительных смесей на основе модифицированных цементных вяжущих

Одним из способов улучшения физико-механических свойств композиционных материалов, в том числе сухих строительных смесей, является наполнение матрицы цементного вяжущего высокодисперсными минеральными частицами различной природы и фракционного состава. При этом не только улучшаются прочностные и деформативные характеристики материалов, но и появляется возможность направленного формирования макро- и микроструктуры композита [19].

В наполненных цементных системах твердение и прочность зависят не только от условий формирования и свойств гидратов на поверхности цементных частиц, но и от структуры, энергетического состояния поверхности и дисперсности частиц микронаполнителей, располагающихся в пустотах и полостях структуры и создающих условия для топологического упрочнения и формирования контактов срастания. В цементной пасте в зависимости от количества жидкой фазы частицы цемента сближены на расстояние 1-5 мкм. В цементно-песчаных растворах это расстояние возрастает. Расчетами [20] установлено, что с увеличением доли песка в наполненной цементной системе количество кристаллизационных центров сокращается. В результате возможно незначительное снижение прочности при повышенных дозировках минеральных микронаполнителей.

В работе [20] отмечается, что в наполненных цементных материалах повышение прочности может быть достигнуто двумя основными способами: путем использования минеральных добавок на основе тонкодисперсных техногенных продуктов, природных материалов и гидратационно неактивных горных пород, частицы которых обладают высокой прочностью и низким водопоглощением, а также за счет использования минеральных добавок, вступающих с гидратной известью цементных систем в химические реакции с образованием гидросиликатов кальция различной структуры, повышающих прочность материала.

Основными значительными эффектами наполнителей при их введении в сухие строительные смеси являются: повышение плотности и прочности, снижение расслоения и повышение пластичности смеси [21].

В последние годы для повышения плотности, долговечности, морозостойкости, коррозионной стойкости цементных бетонов и растворов все чаще применяют минеральные добавки (МД), в частности микрокремнезем [22 – 35] и метакраолин [36 – 48]. Учитывая, что подобные МД являются отходом металлургических производств (микрокремнезем), одновременно с повышением технологических характеристик и снижением себестоимости разрабатываемых составов решается экологическая проблема утилизации промышленных отходов.

В работах [49 – 50] установлено, что введение в смешанное вяжущее микрокремнезема способствует более быстрому формированию пластической прочности за счет повышенной растворимости SiO_2 и последующей интенсификации образования гидросиликатов кальция. Одним из недостатков микрокремнезема как активного минерального компонента в работе [51] отмечается его отрицательное влияние на удобоукладываемость.

Метакраолин – искусственный материал, который, благодаря способности повышать пуццолановые свойства вяжущих материалов, в последние годы находит все большее применение в составах сухих строительных смесей, цементных растворов и бетонов. Являясь продуктом дегидратации после термообработки краолина при $550\text{-}900^\circ\text{C}$, метакраолин обладает комплексом ценных качеств. Так, например, метакраолинит, в отличие от исходного краолинита характеризуется не только отсутствием химически связанной воды, но и разрушенной алюмосиликатной структурой; при этом степень разрушения увеличивается с повышением температуры термообработки до определенных пределов. В результате такого разрушения образуются аморфные ультрадисперсные Al_2O_3 и SiO_2 , а также остаточная сохранившаяся структура $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Благодаря этим составляющим метакраолины являются добавками комплексного действия: с одной стороны, ускоряющими схватывание цементных растворов за счет активного участия Al_2O_3 в образовании соединений типа

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{CaSO}_4\cdot k\text{H}_2\text{O}$, с другой стороны – обладающими пуццолановой активностью за счет взаимодействия SiO_2 со свободным CaO , образуя низкие основные силикаты кальция [52].

Водопотребность многих наполнителей находится на уровне водопотребности цемента. С ростом дисперсности она повышается, что в некоторых случаях может существенно снижать их эффективность. Пример тому – микрокремнезем, большая водопотребность которого практически обесценивает его высокую пуццоланическую активность [21]. Микрокремнезем и метакаолин обладают достаточно высокой дисперсностью, что приводит к значительному повышению водопотребности и, как следствие, к существенному снижению прочности. Поэтому необходимым условием при изготовлении растворной смеси с применением ультрадисперсных МД является введение в состав пластификаторов, обладающих высокими водоредуцирующими показателями. Пластификаторы позволяют сохранить требуемую подвижность смеси без снижения прочности цементных растворов и бетонов.

Исследованию способов модифицирования вяжущих дисперсных систем и бетонов разнообразными добавками и изучению их свойств посвящены работы: М.В. Акуловой, Ю.М. Баженова, В.Г. Батракова, Г.И. Горчакова, В.С. Демьяновой, Л.И. Дворкина, В.Т. Ерофеева, В.И. Калашникова, П.Г. Комехова, В.С. Лесовика, В.И. Логаниной, О.П. Мчедлова-Петросяна, Л.Б. Сватовской, В.П. Селяева, В.И. Соломатова, В.В. Строковой, М.И. Хигеровича, А.Е. Шейкина, С.В. Федосова, Е.М. Чернышов и др., а из зарубежных специалистов Т. Беккера, Р. Кондо, С. Нагатака, В. Рамачадрана, Д.М. Роя, К. Хаттори, И. Ямото и др.

Весомый вклад во всестороннее исследование процессов пластифицирования минеральных дисперсных систем, с выявлением механизмов их разжижения, изучение эффективности пластификаторов и разработку методологии ее оценки внес В.И. Калашников и его школа [53 – 66].

На сегодняшний день к одним из наиболее перспективных, обладающих высокими водоредуцирующими показателями, относятся поликарбоксилатные пластификаторы. Достаточно хорошо известны высокоэффективные суперпла-

стификаторы марки Melflux, Glenium, Sika ViscoCrete, Sika Plast, Stimmen Beton, Castament. Данный вид пластификаторов снижает водопотребность цементных смесей более чем на 25–30 %, что позволяет создавать самоуплотняющиеся и литые бетонные смеси. Однако суперпластификаторы на основе поликарбоксилатов, являющиеся синтетическими полимерными веществами, достаточно дороги, что приводит к необходимости разработки и оптимизации составов с целью снижения их расхода. При этом необходимо отметить, что высокая стоимость поликарбоксилатных пластификаторов компенсируется снижением трудозатрат рабочих и улучшением условий труда на производстве. Опыт использования подобных суперпластификаторов позволяет достигать экономии цемента более 50 кг/м³ [67]. Кроме того, поликарбоксилатные пластификаторы поставляются в виде порошка, что дает возможность их использования при производстве сухих строительных смесей. Поэтому актуальность разработки составов цементных бетонов и растворов с минеральными добавками и минимальным расходом поликарбоксилатных модификаторов, не вызывает сомнений.

Как известно, введение пластифицирующих добавок наряду с изменением водотвердого отношения существенно изменяет комплекс реологических свойств цементно-песчаной системы. Согласно результатам работ [68, 69], оптимальный интервал дозирования суперпластификатора Melflux 1641 F варьируется в пределах 0,2-0,4 % от массы вяжущего при 25%-ном содержании вяжущего (портландцемент ЦЕМ I 42,5Б) и 75% заполнителя (кварцевый песок).

Еще одним, несомненно, перспективным приемом улучшения упруго-прочностных и технологических свойств ССС является ее механоактивация [70]. Как отмечается в работе [71]:

– применение механохимических технологий экономически и технически эффективно для всех компонентов вещественного состава сухих строительных смесей;

– механоактивации целесообразно подвергать функциональные добавки: супер- и гиперпластификаторы, эфиры целлюлозы и крахмала, редиспергируемые полимерные порошки, синтетические сухие латексы;

– механоактивация функциональных добавок снижает водопотребность механоактивированного цемента на 40%, что создает технические предпосылки для эффективного использования активных минеральных добавок в составе ССС.

В процессе помола цемента не только возрастает его удельная поверхность, но и происходит аморфизация зерна клинкера. В объеме его за счет разрушения кристаллической решетки накапливаются дефекты, которые увеличивают внутреннюю свободную энергию дисперсии, а вместе с тем и его гидравлическую активность. Однако приобретенная в процессе измельчения активность интенсивно теряется в процессе хранения. При этом, чем выше тонина помола, тем активнее происходит потеря активности цемента. В работе [72] предполагается, что наблюдаемый эффект связан со стремлением высокодисперсного цемента к сбросу приобретенной им поверхностной и внутренней энергии за счет упорядочивания структуры кристаллического образования, а также за счет взаимодействия активных центров зерна цемента с парами воды. При этом адсорбция на поверхности твердого тела всегда сопровождается понижением свободной поверхностной энергии кристаллических структур. Однако, с появлением влаги в капиллярах или на поверхности зерна цемента начинается химический процесс перехода C_3S и других силикатов в гидросиликаты, а затем реализуется процесс образования кристаллических структур. При недостатке воды развивается процесс пассивации активных граней роста кристаллов, поверхность зерен покрывается островковой пленочной структурой, что ведет к потере гидравлической активности цемента [72]. Подобная проблема снижения активности применительно к метакаолину описывается в работе [52]. Авторами статьи рекомендуется его механоактивация перед использованием в составах бетонных и цементных растворов.

Принцип получения композиционных вяжущих основан на тонком измельчении товарных портландцементов или клинкера с суперпластификаторами и минеральными кремнеземсодержащими добавками как природного (кварцевый песок, трепел, опока, перлит и т.д.), так и техногенного происхождения (шлаки, золы, отсеvy дробления и т.д.). При этом установлено [73], что качественные характеристики кремнеземсодержащего компонента оказывают существенное влияние на процессы структурообразования, протекающие в вяжущем, и свойства изделий на их основе.

В работе [74] отмечается, что частичная механоактивация кварцевого песка позволяет значительно повысить его структурообразующую роль. На месте выхода дислокаций на поверхности кристаллов кварцевого песка идет закрепление зародышей новообразований продуктов гидратации цемента за счет увеличения рабочей поверхности в 2-3 раза. При этом повышается химическая активность песка при нормальных условиях.

Согласно результатам, приведенным в работе [70], механоактивация кварцевого песка приводит к:

- образованию активных центров на свежесформированной поверхности;
- изменению реакционной способности;
- формированию на поверхности твердого тела поверхностного слоя, в котором концентрируется «избыточная» энергия;
- изменению свободной энергии кварцевого песка вследствие механохимической активации, что обусловлено изменением суммы поверхностной и внутренней энергии;
- изменению внутренней энергии за счет дефектов структуры, превышающей прирост поверхностной энергии кварцевого песка в несколько раз, повышающей химическую активность песка при нормальных условиях;
- значительному повышению структурообразующей роли песка и наполнителей;

– на месте выхода дислокаций на поверхности кристаллов механоактивированных полупродуктов идет закрепление зародышей новообразований продуктов гидратации цемента.

Известно [75], что поверхностно-активные вещества (ПАВ), обычно используемые в качестве пластификаторов растворных и бетонных смесей (технические лигносульфонаты, полинафталинсульфонаты, полиакрилаты, поликарбоксилаты и др.), обладают еще и свойствами интенсификаторов помола. Интенсификаторы помола – это вещества, которые при заданной степени дисперсности цемента позволяют снизить удельный расход энергии на его измельчение или повысить производительность помольного агрегата. Количество вводимых интенсификаторов помола обычно не превышает 0,02-0,08 % от массы цемента.

Механизм действия интенсификаторов помола чаще всего объясняют двумя причинами [75]: адсорбционным понижением прочности твердых тел вследствие снижения энергии, необходимой для образования новой поверхности частиц материала (эффект П.А. Ребиндера), а также нейтрализацией некомпенсированных электрических зарядов, образующихся при разрыве химических связей в структуре материала при его измельчении.

Наибольший экономический и технический эффекты достигаются в случае применения механоактивации в технологии получения полифункциональной комплексной добавки, состоящей из двух и более механоактивированных добавок различных классов [74].

Как следует из работы [70]:

– механоактивация добавок различного назначения позволяет увеличить их рабочую поверхность в несколько раз, повысить их химическую активность в такой степени, что показатели качества ССС и готовой строительной продукции на основе сухих строительных смесей улучшаются на 15 % по сравнению со смесями на импортных добавках аналогичного назначения;

– целевое применение нескольких добавок одновременно позволяет использовать синергический эффект воздействия функциональных добавок друг на

друга, значительно снизить их расход, оптимизировать рецептурный состав ССС;

– применение механохимической технологии для предварительной активации вяжущих веществ и функциональных добавок, позволяет получить сухие строительные смеси с комплексом высоких технических свойств при минимальных финансовых затратах.

1.4. Выводы по главе 1. Цели и задачи исследования

Проведенный обзор отечественной и зарубежной научной литературы показал следующее:

1. Введение комплексных модификаторов на основе минеральных тонкодисперсных наполнителей различной химической природы и удельной поверхности и высококачественных поликарбоксилатных пластификаторов является одним из существенных резервов повышения свойств и снижения себестоимости сухих строительных смесей.

2. В качестве минеральных компонентов полифункциональных добавок для существенного уменьшения расхода цемента наиболее перспективно использовать метакаолин и микрокремнезем различных видов.

3. Применение механической активации вяжущих веществ с полифункциональными добавками является перспективным направлением улучшения технологических и эксплуатационных характеристик цементных композитов на основе ССС.

Исходя из сделанных выводов, была поставлена цель и определены основные задачи исследования.

Целью диссертационной работы является разработка технологии получения и оптимизация составов сухих строительных смесей с комплексными модификаторами, композиты на основе которых обладают повышенными технологическими и эксплуатационными показателями.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Обосновать целесообразность использования полифункциональных добавок, позволяющих решать комплекс технологических задач и получать композиты на основе ССС с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

2. Провести анализ технологических и эксплуатационных характеристик цементных композитов, модифицированных минеральными и пластифицирующими добавками.

3. Изучить влияние механической активации на свойства цементных композитов с полифункциональными добавками.

4. Разработать и оптимизировать составы композиционных цементных вяжущих и композитов на основе ССС, содержащих комплексные модификаторы, с позиций обеспечения комплекса повышенных свойств.

5. Изучить кинетику твердения цементных композитов с полифункциональными модификаторами на основе минеральных и пластифицирующих добавок.

6. Провести опытно-промышленное апробирование разработанных составов сухих строительных смесей; разработать нормативную документацию на производство сухих строительных смесей на основе комплексных добавок и рекомендаций по их использованию.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Применяемые материалы и их свойства

В работе в качестве вяжущего при изготовлении цементных композитов использовался портландцемент без минеральных добавок марки ЦЕМ I 42,5Б ГОСТ 31108-2003 производства ОАО «Мордовцемент» (Россия, Республика Мордовия, Чамзинский район, посёлок Комсомольский). Физико-механические свойства цемента и химико-минералогический состав клинкера представлены в таблицах 2.1.1 и 2.1.2.

Таблица 2.1.1

Физико-механические свойства цемента ЦЕМ I 42,5Б
производства ОАО «Мордовцемент» [76]

Характеристики	Требования (ГОСТ 31108-2003)	Фактически
Прочность в возрасте 28 суток, МПа		
- изгиб	не нормируется	8,7±0,3
- сжатие	не менее 42,5 не более 62,5	51,0 ±2,0
Прочность в возрасте 2 суток, МПа		
- изгиб	не нормируется	4,55±0,2
- сжатие	не менее 20,0	22,0±2,0
Удельная поверхность, м ² /кг	не нормируется	350±20
Массовая доля вспомогательного компонента (опока), %	0-5	4,0±1,0
Содержание оксида серы (VI) SO ₃ , %	не более 4,0	3,5±0,5
Нормальная густота цементного теста, %	не нормируется	27,0±1,0
Сроки схватывания (час:мин)		
- начало	не ранее 60 мин	2:40±0:20
- конец	не нормируется	3:50±0:20
Равномерность изменения объема (расширение), мм	не более 10,0	1,5±0,5
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	не более 370	73±10,0

В качестве воды затворения для приготовления растворов и бетонов использовалась вода водопроводная питьевая. Вода питьевая по ГОСТ 2874-82 обязательному анализу не подлежит и по своим показателям должна соответствовать ГОСТ 23732-79 «Вода для бетонов и растворов. Технические условия».

Таблица 2.1.2

Химико-минералогический состав клинкера цемента ЦЕМ I 42,5Б
производства ОАО «Мордовцемент» [76]

Наименование	Требования (ГОСТ 31108-2003)	Фактически
MgO	не более 5,0	1,5±0,15
н.о.	не нормируется	0,35
Cl ⁻	не нормируется	0,07±0,02
SO ₃	не нормируется	0,7±0,2
ппп	не нормируется	0,1±0,05
R ₂ O	не нормируется	0,75±0,25
CaOсв ⁻	не нормируется	0,2±0,1
C ₃ S	не нормируется	62+3
C ₂ S	не нормируется	14±1
C ₃ A	не нормируется	6,5±1
C ₄ AF	не нормируется	12±1
C ₃ S+C ₂ S	не менее 67	76±3
CaO/SiO ₂	не менее 2,0	2,9±0,2

Пески слагают значительную часть геологического разреза Республики Мордовия: морские пески юрских, меловых, палеогеновых, четвертичных ледниковых аллювиальных отложений. Однако, несмотря на огромное количество геологических запасов в недрах, разведанных запасов строительных песков, полностью отвечающих ГОСТам, в Мордовии не имеется [77]; для получения качественного песка необходимо его обогащение (удаление глинистых частиц) [78]. Поэтому особый интерес представляют речные пески, отличающиеся сравнительно низким содержанием примесей. В работе использовался речной песок с размером зерна менее 5 мм, добываемый в посёлке Смольный Ичалковского района Республики Мордовия. Модуль крупности песка составляет $M_k=1,51$, что согласно ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ» соответствует группе мелких песков. Основную долю песка составляют зерна крупностью 0,315 и 0,16 мм (рис. 2.1.1 – 2.1.2).

В работе изучалось влияние 4 видов минеральных добавок:

- микрокремнезем конденсированный неуплотненный МК-85 (ОАО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк);
- микрокремнезем конденсированный уплотненный МКУ-85 (ОАО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк);
- микрокремнезем неуплотненный МК-85 (ОАО «Братский алюминиевый завод»);
- метаксаолин.



Рис. 2.1.1. График распределения частных остатков на ситах

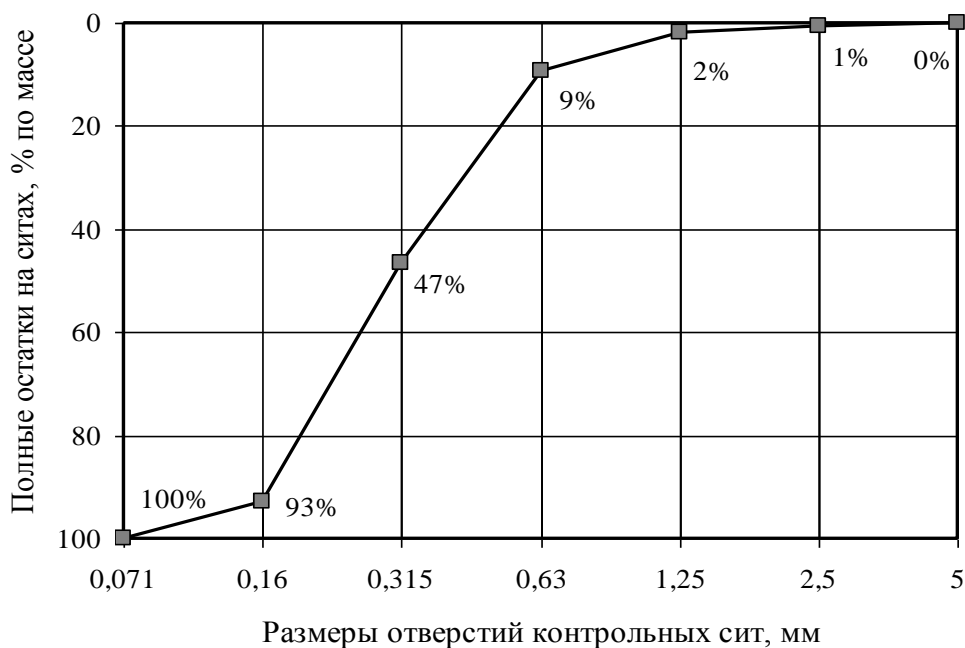


Рис. 2.1.2. График распределения зернового состава песка

Микрокремнезем (МК) представляет собой легкий тонкодисперсный материал, состоящий из мельчайших сфер аморфного кремнезема с размерами частиц от 0,01 до 0,7 мкм; содержит до 90÷95 % SiO₂ (табл. 2.1.3) [74]. Согласно ТУ 5743-048-02495332-96 по физико-химическим показателям микрокремнезем конденсированный должен удовлетворять требованиям и нормам, приведенным в таблице 2.1.4.

Таблица 2.1.3

Химический состав микрокремнезема

Материал	Содержание оксидов, % (масс.)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Δm _{пр}
Алюминиевый завод, г. Братск	93,40	0,72	0,18	0,22	0,90	0,71	4,12
ОАО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк	94,2	0,47	0,60	0,36	0,30	0,69	3,43

Таблица 2.1.4

Физико-химические показатели микрокремнезёмов МК-85 и МКУ-85 [80]

Наименование показателей	Нормы для марок микрокремнезема конденсированного	
	неуплотненного	уплотненного
	МК-85	МКУ-85
Внешний вид	Ультратонкодисперсный порошок серого цвета	Мелкозернистый порошкообразный материал серого цвета с размером агрегатов до 0,5 мм
Массовая доля микрокремнезема конденсированного в пересчете на сухой продукт, % не менее	97	90
Массовая доля воды, % не более	3	10
Массовая доля потерь при прокаливании (п.п.п.), % не более	3	3
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), % не менее	85	85
Массовая доля свободных щелочей (Na ₂ O, K ₂ O), % не более	2	2
Массовая доля оксида кальция, % не более	3	3
Массовая доля сернистого ангидрида, % не более	0,6	0,6
Удельная поверхность микрокремнезема конденсированного, м ² /г не менее	12	12
Индекс активности, % не менее	95	95
Насыпная плотность микрокремнезема конденсированного сухих форм, кг/м ³	150-250	280-500

Химический состав микрокремнезема «ОАО «Кузнецкие ферросплавы» представлен в таблицах 2.1.5.

Таблица 2.1.5

Химический состав микрокремнезема производства
«ОАО «Кузнецкие ферросплавы» [80]

Наименование	Содержание	Ед. измерения	Метод анализа
Al ₂ O ₃	0,44	%	XRF
C	0,55	%	LECO CS 444
C (отделенный)	0,41	%	LECO CS 444
Fe ₂ O ₃	0,20	%	XRF
K ₂ O	1,28	%	XRF
MgO	0,81	%	AAS
Na ₂ O	0,59	%	AAS
PH	7,9	–	Ph METRIC
Si (отделенный)	0,29	%	DIN 51075
SiC	0,50	%	LECO CS444
SiO ₂	93,2	%	XRF
SO ₃	0,45	%	1.ECO CS 444
Удельная поверхность	21,8	м ² /Г	BET

Гранулометрический состав микрокремнезема [80]:

- в уплотненном состоянии:
 - < 2,0 мкм – 90,07 %; 2÷2,36 мкм – 1,01 %; 2,36÷3,4 мкм – 0,86 %;
 - 3,4÷5,4 мкм – 1,37%; 5,4÷8,3 мкм – 1,41 %; 8,3÷5,3 мкм – 2,66 %;
 - 15,3÷20,0 мкм – 1,0 %; 20,0÷46,3 мкм – 1,06 %;
- в уплотненном состоянии:
 - <0,5 мм– 90,3 %; 0,5÷1,6 мм – 1,6 %; 1,6÷5 мм – 8,1 %; >5 мм – 0 %.

Известно, что одним из основных факторов эффективности использования микрокремнезема в сухих строительных смесях является способность диоксида кремния взаимодействовать с гидроксидом кальция твердеющего цементного камня с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция типа С-S-H (I), что, в свою очередь, способствует повышению прочности цементного камня [81]. Образование дополнительного количества гидросиликатов типа С-S-H (I) сопровождается ускорением гидратации, уменьшением содержания Са(ОН)₂,

увеличением количества химически связанной воды и удельной поверхности формирующегося камня [82].

Высокоактивный метакаолин (ВМК) – продукт дегидратации каолиновой глины (природного гидроалюмосиликата). Благодаря специальной технологии обжига и дальнейшего помола, продукт обладает высокими эксплуатационными характеристиками при применении его как в составах тяжелых, мелкозернистых, самоуплотняющихся и легких ячеистых бетонов, так и при проектировании составов сухих строительных смесей.

Дегидратированный аморфный алюмосиликат по своей сути является высокоактивным природным пуццоланом, т.е. гидравлически активной добавкой, способной при взаимодействии с известью (Ca(OH)_2) образовывать нерастворимые низкоосновные гидроалюмосиликаты кальция. Такие свойства обуславливают превосходные строительно-технические характеристики материалов, смесей и конструкций на основе бетона с добавкой высокоактивного метакаолина [83].

Физические свойства метакаолина и удельная поверхность минеральных добавок представлены, соответственно, в таблице 2.1.6 и на рисунке 2.1.3.

Таблица 2.1.6

Физические свойства метакаолина [83]

Свойство	Значение
Цвет	Серовато-кремовый, светлый
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	12 000-13 000
Массовая доля оксида кремния SiO_2 , %	51,4
Массовая доля оксида алюминия Al_2O_3 , %	>42
Массовая доля оксида железа Fe_2O_3 , %	0,8
Пуццолановая активность, $\text{мг (Ca(OH)}_2) / \text{г}$	> 1000
Влажность, %	< 0,5
Радиоактивность	< 16 мкр/час

В качестве пластифицирующей добавки использовался пластификатор производства ФРГ, относящийся к I-ой группе пластифицирующих добавок – *суперпластификатор Melflux1641 F* – продукт на основе поликарбоксилата, получаемый путем распылительной сушки из раствора.

Основные технические свойства данного пластификатора в порошкообразном состоянии представлены в таблице 2.1.7.

Таблица 2.1.7

Основные технические свойства суперпластификатора Melflux 1641 F [84]

Показатель	Значение показателя
Метод получения	Распылительная сушка из раствора, полученного в результате поликонденсации
Внешний вид	Порошок свободно-сыпучий
Цвет	Желтоватый
Насыпная плотность, кг/м ³	300-600
Снижение водосодержания, %	20-30
Потеря массы при сушке (%)	Макс. 2,0
рН среды (20 ⁰ С), 20 % раствор	6,5-8,5
Рекомендуемая дозировка (%), относительно веса вяжущего	0,05-0,5
Рекомендуемое вяжущее	Портландцемент

На рисунке 2.1.3 представлена структурная формула суперпластификатора Melflux 1641 F.

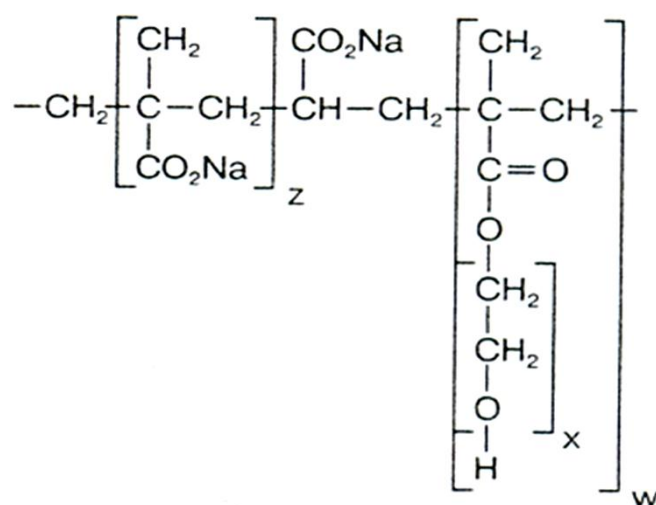


Рис. 2.1.3 Структурная формула суперпластификатора Melflux 1641 F

Как известно [7], основными дорогостоящими компонентами сухих строительных смесей являются модифицирующие добавки импортного производства. Применяющийся в данной работе поликарбоксилатный пластификатор Melflux 1641 F является достаточно дорогим, что ведет к росту себестоимости готовой продукции. В этих условиях крайне актуальной задачей является поиск

и исследование путей снижения технологических концентраций данных пластификаторов в цементных растворах [85].

Одним из наиболее перспективных путей решения поставленной задачи является возможность использования недорогих синтетических наноуглеродных материалов, позволяющих снизить расход поликарбоксилатных пластификаторов, переводя их за счет модификации из «супер» в гиперпластификаторы [85 – 88]. В качестве модифицирующей добавки, повышающей эффективность пластификатора Melflux 1641 F, использовались водорастворимые аддукты нанокластеров углерода (АНКУ, товарный знак «Астрален[®] С»), разработанные и выпускаемые ЗАО «НТЦ Прикладных Нанотехнологий» (г. Санкт-Петербург).

Для повышения адгезионных свойств в составы вводились производные целлюлозы (Culminal C 1902 Plus, Culminal C 8062, Culminal C 8564, Combizell APR 200) и редиспергированный полимерный порошок Rhoximat PA 050.

Производные метилцеллюлозы Culminal (Culminal C 1902 Plus, Culminal C 8062, Culminal C 8564) представляют собой порошкообразные продукты от белого до слегка бежевого цвета различной степени размола. Данные добавки растворимы в холодной воде. Продукты данной торговой марки повышают водоудержание и удобоукладываемость, замедляют схватывание растворов на основе цемента, увеличивают сцепление цементного композита с различными поверхностями.

Модифицированную метилгидроксиэтилцеллюлозу Combizell APR 200 благодаря своим исключительным водоудерживающим качествам и способности регулировать время схватывания рекомендуется применять для готовых цементосодержащих смесей. Добавка является водорастворимым порошком белого цвета, и вводится в состав смеси в количестве от 0,05 до 0,2% от массы вяжущего.

Винилацетатный гомополимер Rhoximat PA 050 является редиспергированным полимерным порошком белого цвета, используемым в составе строительных растворов для повышения сцепления с бетонными поверхностями и улучшения механических свойств. Данная добавка значительно улучшает ка-

ческие показатели строительных цементных растворов, придавая им ряд исключительных преимуществ, таких как более высокая адгезия, удобоукладываемость. Порошок Rhoimat PA 050 применяется для приготовления плиточных клеев, затирочных растворов, для заглаживания сколов и т.д.

2.2. Методы исследований и применяемое оборудование

Приготовление цементного теста осуществлялось по ГОСТ 310.3. После окончания перемешивания смесь укладывалась в формы, смазанные отработанным машинным маслом, и подвергалась виброуплотнению на вибростоле 3 раза по 5 секунд. Образцы в формах, покрытых влажной тканью, хранились в помещении при температуре $18 \div 20$ °С в течение 24 часов. Затем образцы извлекались из форм, маркировались и выдерживались в камерах нормального твердения (эксикаторах) при температуре 20 ± 2 °С с относительной влажностью не менее 95 %.

Нормальную плотность цементного теста определяли согласно ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема» с помощью прибора Вика. Нормальной плотностью цементного теста считают такую консистенцию его, при которой пестик прибора Вика, погруженный в кольцо, заполненное тестом, не доходит на 5-7 мм до пластинки, на которой установлено кольцо. Нормальную плотность цементного теста характеризуют количеством воды затворения, выраженным в процентах от массы цемента. Пробу цемента подготавливали по ГОСТ 310.1-76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения».

Подвижность растворных смесей определяли в соответствии с ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний». Данный показатель и характеризуется измеряемой в сантиметрах глубиной погружения в нее эталонного конуса массой (300 ± 2) г.

Определение *массы* осуществляли путем взвешивания образцов на электронных весах с точностью до 0,01 г.; *линейные размеры* – с помощью штан-

генциркуля с точностью до 0,01 мм в соответствии с ГОСТ 166-89* «Штангенциркули. Технические условия».

Для определения **пластической прочности** цементного теста и песчано-цементных растворов использовался конический пластометр (рис. 2.2.1). Метод оценки кинетики твердения композитов основан на внедрении конусообразного индентора в исследуемый состав и заключается в измерении глубины погружения конуса под действием постоянной нагрузки F .

Пластическую прочность цементного теста P_m (кПа) рассчитывали по формуле:

$$P_m = K_\alpha \frac{F}{h_m^2}, \quad (2.2.1)$$

где F – нагрузка на конус, Н; h_m – глубина погружения конуса, см; K_α – константа конуса, определяемая как

$$K_\alpha = 1/\pi \cos(\alpha/2) \operatorname{ctg}(\alpha/2), \quad (2.2.2)$$

где α – угол при вершине конуса (в его осевом сечении).

Нагрузка на конус составляла 2.98 Н, угол при вершине конуса – 70°. После того как конус приводился в соприкосновение с поверхностью исследуемого образца, ослаблялось стопорное устройство и погружение измерялось при помощи индикатора часового типа.

Водопоглощение образцов определяли в соответствии с ГОСТ 12730.3-78 «Бетоны. Методы определения водопоглощения». Водопоглощение отдельного образца по массе W_m в процентах определяли с погрешностью до 0,1 % по формуле

$$W_m = \frac{m_b - m_c}{m_c} \cdot 100, \quad (2.2.3)$$

где m_c – масса высушенного образца, г;

m_b – масса водонасыщенного образца, г.

Водопоглощение отдельного образца по объему W_0 в процентах определяли с погрешностью до 0,1% по формуле

$$W_0 = \frac{W_m \cdot \rho_0}{\rho_s}, \quad (2.2.4)$$

где ρ_0 – плотность образца в сухом состоянии, кг/м³;

$\rho_в$ – плотность воды, принимаемая равной 1 г/см³.

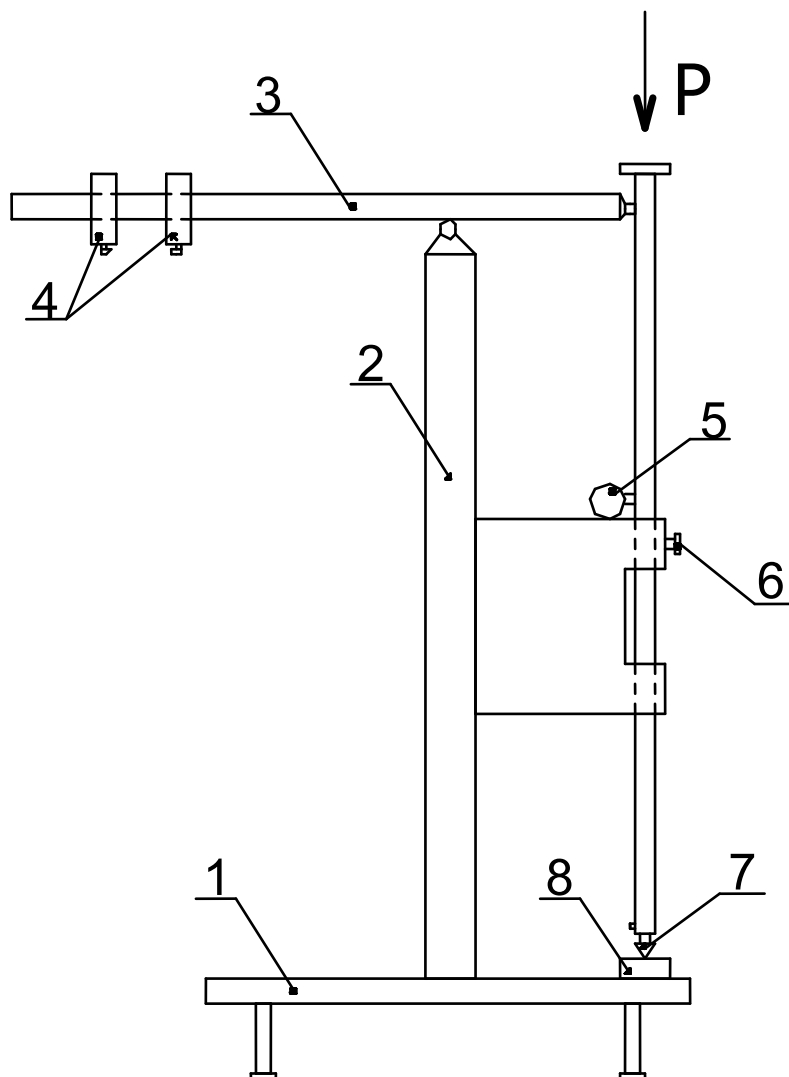


Рис. 2.2.1. Схема установки для измерения пластической прочности:

1 – опорная плита; 2 – стойка; 3 – рычаг; 4 – рабочий и балансировочный контргрузы; 5 – индикатор часового типа; 6 – стопорный винт; 7 – индентор; 8 – образец

Плотность образцов в равновесном состоянии ρ_p (г/см³) вычисляли по формуле

$$\rho_p = \frac{m}{V}, \quad (2.2.5)$$

где m – масса образца в равновесном состоянии, г;

V – объем образца, см³.

Плотность образцов в сухом состоянии ρ_0 (г/см³) определяли как

$$\rho_0 = \frac{m_0}{V}, \quad (2.2.6)$$

где m_o – масса образца в сухом состоянии, г;

V – объем образца, см³.

Объемную массу образцов ρ_h (г/см³) вычисляли по формуле

$$\rho_h = \frac{m_o}{m_1 - m_2} \cdot \rho_v, \quad (2.2.7)$$

где m_o – масса образца в сухом состоянии, г;

m_1 – масса образца в насыщенном водой состоянии на воздухе, г;

m_2 – масса образца в насыщенном водой состоянии в воде, г;

ρ_v – плотность воды, принимаемая равной 1 г/см³.

Объем открытых капиллярных пор P_h (%) вычисляли по формуле

$$P_o = W_o \quad (2.2.8)$$

где W_o – объемное водопоглощение образца, %.

Согласно ГОСТ 12730.4–78 Показатели среднего размера пор и однородности размеров пор в следует определять по кинетике их водопоглощения. Кинетика водопоглощения образцов характеризуется приращением их массы во времени. Кривые водопоглощения выражаются уравнением

$$W_t = W_m \cdot [1 - e^{-(\bar{\lambda}t)\alpha}], \quad (2.2.9)$$

где W_t – водопоглощение образца за время t , % по массе;

W_m – водопоглощение образца, определенное по ГОСТ 12730.3, % по массе;

e – основание натурального логарифма, равное 2,718;

t – время водопоглощения, ч;

$\bar{\lambda}$ – показатель среднего размера открытых капиллярных пор, равный пределу отношений ускорения процесса водопоглощения к его скорости, определяемый по номограммам, приведенным в ГОСТ 12730.4;

α – показатель однородности размеров открытых капиллярных пор, определяемый по номограммам, приведенным в ГОСТ 12730.4.

Водоудерживающая способность растворной смеси определялась в соответствии с ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний» путем испытания слоя растворной смеси толщиной 12 мм, уложенного на промокательную бумагу.

Водоудерживающую способность растворной смеси определяли выраженным в процентах содержанием воды в пробе до и после эксперимента по формуле

$$V = \left(100 - \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3}\right) \cdot 100, \quad (2.2.10)$$

где m_1 – масса промокательной бумаги до испытаний, г;

m_2 – масса промокательной бумаги после испытания, г;

m_3 – масса установки без растворной смеси, г;

m_4 – масса установки с растворной смесью, г.

Предел прочности при изгибе и сжатии определяли по ГОСТ 310.4 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».

Прочность сцепления (адгезия) для затвердевших растворов и мелкозернистых бетонов определяли в соответствии с ГОСТ 31356-2007 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний» по силе отрыва образца затвердевшего раствора (бетона) от основания – бетонной плиты, приложенной к образцу через металлический диск с анкером (штамп), приклеенный к поверхности образца.

Изготовленные образцы (не менее 5 штук) до проведения испытания хранили в течение 7 суток при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(95 \pm 5)\%$, а затем в течение 21 суток – при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(65 \pm 5)\%$. Через 27 суток к затвердевшим образцам эпоксидным клеем приклеивали штамп и продолжали хранение образцов при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(65 \pm 5)\%$ в течение 24 ч. Силу отрыва образцов от основания определяли через 24 ч на прессе, прикладывая к штампу силу со скоростью ее нарастания (250 ± 50) Н/с. При испытании отмечали характер отрыва образцов от основания (адгезионный по границе образец-основание, когезионный по телу образца и отрыв по телу основания).

Прочность сцепления (адгезию) с основанием при испытании одного образца A_i , МПа, определяли по формуле

$$A_i = \frac{F}{S}, \quad (2.2.11)$$

где F – максимальная сила отрыва образца от основания, Н;

S – площадь контакта поверхности образца с основанием, мм².

За результат испытания принимали среднеарифметическое значение испытаний всех образцов.

Морозостойкость затвердевших растворов определяли в соответствии с ГОСТ 31356-2007 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний», ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости». При определении морозостойкости растворных смесей применяли основной метод при многократном замораживании и оттаивании.

Условия испытания при определении морозостойкости принимали по таблице 2.2.1. Контрольные и основные образцы, предназначенные для испытания по основному методу, насыщали водой температурой $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$ по ГОСТ 10060-2012 (пункт 4.12) без предварительного высушивания перед испытанием. Для насыщения образцы погружали в жидкость на $1/3$ их высоты на 24 ч, затем уровень жидкости повышали до $2/3$ высоты образца и выдерживали в таком состоянии еще 24 ч, после чего образцы полностью погружали в жидкость на 48 ч таким образом, чтобы уровень жидкости был выше верхней грани образцов не менее чем на 20 мм.

Таблица 2.2.1

Условия испытания при определении морозостойкости по основному методу

Среда насыщения	Среда/температура замораживания, °C	Среда оттаивания
Вода	Воздушная/минус $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$	Вода

Основные образцы загружали в морозильную камеру таким образом, чтобы расстояние между образцами, стенками контейнеров и вышележащими стеллажами было не менее 50 мм. Началом замораживания считали момент установления в камере температуры минус 16°C .

Число циклов замораживания-оттаивания в зависимости от марки смесей по морозостойкости принимали по таблице 2.2.2. В каждом возрасте испытывали не менее шести основных образцов по режиму, указанному в таблице 2.2.3.

Таблица 2.2.2

Число циклов замораживания-оттаивания при определении морозостойкости по основному методу

Метод испытания	Число циклов замораживания-оттаивания для раствора марки по морозостойкости										
	F10	F15	F25	F35	F50	F75	F100	F150	F200	F300	F400
Основной	$\frac{5^*}{10}$	$\frac{10^*}{15}$	$\frac{15^*}{25}$	$\frac{25^*}{35}$	$\frac{35^*}{50}$	$\frac{50^*}{75}$	$\frac{75^*}{100}$	$\frac{100^*}{150}$	$\frac{150^*}{200}$	$\frac{200^*}{300}$	$\frac{300^*}{400}$

* Над чертой указано число циклов, после которого проводят промежуточное испытание, под чертой - итоговое число циклов, соответствующее марке смеси по морозостойкости.

Таблица 2.2.3

Режим испытания образцов

Размер образца, мм	Режим испытаний			
	замораживание		оттаивание	
	время, не менее, ч	температура, °С	время, ч	температура, °С
40x40x160	2,5	минус 18±2	2±0,5	18±2

Образцы после замораживания оттаивали в ванне с водой при температуре (18±2)°С. Контрольные и основные образцы испытывали на изгиб и сжатие через 2-4 часа после извлечения из ванны. Среднюю прочность на сжатие серии контрольных образцов определяли по ГОСТ 10180.

Марку смесей по морозостойкости принимали за соответствующую требуемой, если среднее значение прочности на сжатие основных образцов после проведения числа циклов переменного замораживания и оттаивания, установленных в таблице 2.2.2 для данной марки, уменьшилось не более чем на 10% по сравнению со средней прочностью на сжатие контрольных образцов. Если среднее значение прочности на сжатие основных образцов данной марки по морозостойкости уменьшилось более чем на 10% по сравнению со средней прочностью на сжатие контрольных образцов, то марку смеси по морозостойкости устанавливали по результатам промежуточных испытаний.

2.3. Планирование эксперимента и статистические методы анализа экспериментальных данных

При исследовании физико-механических и упруго-прочностных характеристик цементных композитов использовался математический метод планиро-

вания эксперимента. В общем случае модель системы – модель «черного ящика», внутреннее устройство которой неизвестно, а исследуются лишь ее входы X и выходы Y . Выражением функциональной модели «черного ящика» в практических исследованиях является полиномиальная модель степени n для k -входов:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \dots \quad (2.3.1)$$

Обработку результатов экспериментальных данных проводили следующим образом: определяли среднее арифметическое значение критерия оптимизации в отдельном опыте \bar{y} , среднюю квадратическую ошибку опыта $S_{ош}$ и коэффициент вариации V :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}; \quad (2.3.2)$$

$$S_{ош} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}; \quad (2.3.3)$$

$$V = \frac{S_{ош}}{\bar{y}}, \quad (2.3.4)$$

где y_i – численное значение случайной величины, полученное в i -ом опыте; n – количество опытов в одной точке.

Проверку надежности результатов измерений производили по критерию Стьюдента:

$$P \left(\bar{y} - \frac{t \cdot S_{ош}}{\sqrt{n}} \leq y \leq \bar{y} + \frac{t \cdot S_{ош}}{\sqrt{n}} \right) = \alpha, \quad (2.3.5)$$

где t – критерий Стьюдента.

Коэффициенты полиномиальной модели (2.3.1) находились методом наименьших квадратов, сущность которого заключается в подборе коэффициентов уравнения, для которых сумма квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных минимальна.

По плану эксперимента составлялись матрица плана $[X]$ и вектор-столбец выходов $[Y]$. Используя матричные операции, вектор-столбец неизвестных коэффициентов $[B]$ находили из решения системы линейных алгебраических выражений:

$$[B] = ([X^T] \cdot [X])^{-1} \cdot [X^T] \cdot [Y] \quad (2.3.6)$$

Для статистической обработки полученных полиномиальных моделей проводился регрессионный анализ, заключающийся в проверке статистических гипотез об однородности дисперсий эксперимента, значимости коэффициентов регрессии и проверке адекватности модели экспериментальным данным.

Однородность дисперсий при одинаковом числе параллельных опытов проверялась с помощью критерия Кохрена по формуле:

$$G = \frac{S_{imax}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2} \leq G_{\text{табл.}} \quad (2.3.7)$$

Проверка адекватности полиномиальной модели экспериментальным данным проводилась по критерию Фишера:

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S^2(Y)} \leq F_{\text{табл.}}, \quad (2.3.8)$$

где S_{ad} – дисперсия адекватности, равная

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_1^N (\bar{y}_u - y_u)^2}{f}, \quad (2.3.9)$$

где f – число степеней свободы, равное разнице между числом строк матрицы и числом значимых коэффициентов регрессии.

Уравнение регрессии считается неадекватным, если расчетное значение критерия больше критического, взятого из таблиц.

ГЛАВА 3. ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИВЫХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Методы анализа фрактальных структур

Важной задачей строительного материаловедения является разработка методов анализа структурной неоднородности реальных строительных материалов, являющейся основной причиной отсутствия необходимой стабильности физико-механических свойств композитов. Создание материалов со стабильными физико-механическими свойствами требует привлечения новых технологий, базирующихся на подходах синергетики, являющейся теорией самоорганизующихся диссипативных структур [89 – 93].

С появлением быстродействующих ЭВМ существенно расширились возможности изучения эволюции динамических процессов в слабравновесных и далеких от равновесия системах на основе принципов синергетики и фрактальной геометрии. При этом для количественного анализа композиционных материалов, представляющих собой диссипативные структуры, склонные к самоорганизации, успешно используется теория фракталов [94 – 98].

Впервые понятие «фрактал» ввел Мандельброт [99], определив его как «множество, размерность Хаусдорфа-Безиковича которого строго больше его топологической размерности $D > D_T$ ». Однако, как впоследствии оказалось, это определение слишком узкое и исключает многие фракталы, встречающиеся в физике. Впоследствии Мандельброт [100] предложил более широкое определение – «фракталом называется структура, состоящая из частей, которые в каком-то смысле подобны целому».

Центральное место в определении размерности Хаусдорфа–Безиковича занимает понятие расстояния между точками в пространстве. Общий метод измерения длины кривых, площади поверхностей или объема тела состоит в том, чтобы разделить пространство на множество отрезков определенной длины, квадратов или кубов, принятых в качестве единицы измерения (рис. 3.1.1). Фрактальные системы, согласно определению, обладают фрактальной размерностью, не совпадающей с размерностью пространства, в котором они суще-

ствуют. Важным свойством фрактальных систем является их самоподобие. Самоподобие (или масштабная инвариантность) означает, что любая количественная характеристика фрактала Q при изменении размера L в какое-то число раз меняется независимо от величины L . Математически соотношение, выражающее это свойство, можно представить в виде

$$Q(\eta L) = \eta^{D_Q} \cdot Q(L). \quad (3.1.1)$$

Под топологической размерностью D_T понимают число линейно независимых координат в пространстве. Например, окружность и линия имеют топологическую размерность 1; круг и квадрат – 2; шар и куб – 3.

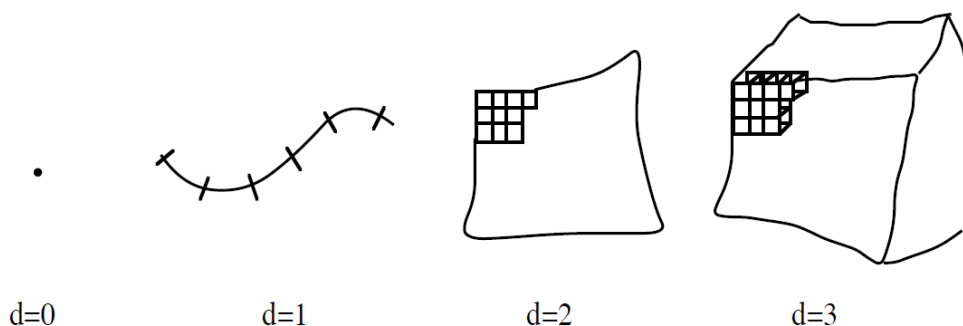


Рис. 3.1.1. Размерности точки, линии, поверхности, объема

Впервые на существование множеств с нетривиальной хаусдорфовой размерностью в природе на примере естественных фракталов обратил английский метролог и картограф Льюис Ричардсон. Измеряя периметр береговой линии Великобритании с помощью последовательности все более точных карт, он выяснил, что зависимость логарифма масштабного фактора карты m и периметра $P(m)$ ложится на прямую линию (рис. 3.1.2). В отличие от гладкой кривой, линия побережья порой оказывается настолько изрезанной (вплоть до самых маленьких масштабов), что с уменьшением длины звена l величина L не стремится к конечному пределу, а увеличивается по степенному закону:

$$L = l \cdot \left(\frac{R}{l}\right)^D, \quad (3.1.2)$$

где R – расстояние по прямой между точками А и В; l – масштаб измерения; D – фрактальная размерность.

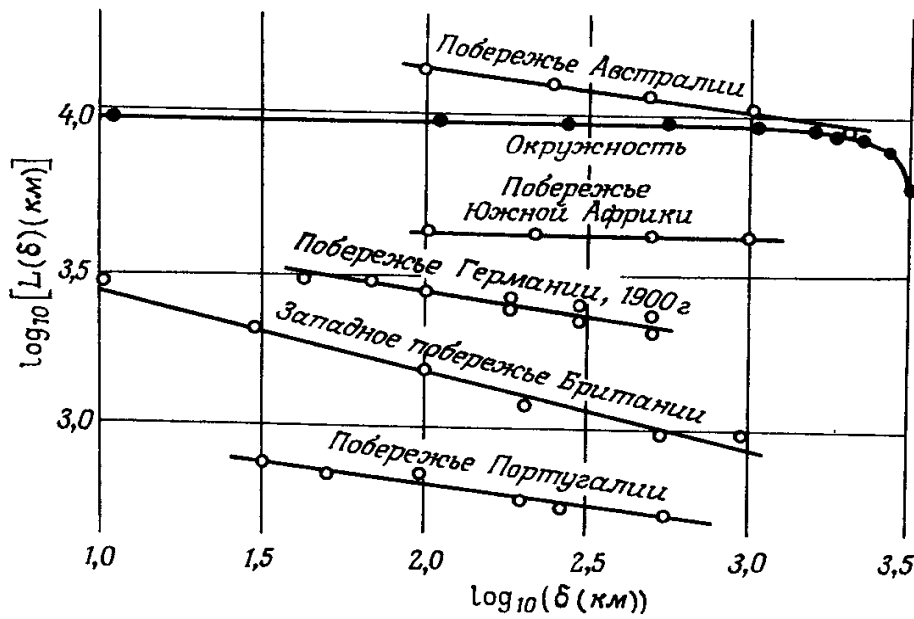


Рис. 3.1.2. Длина береговых линий как функция выбранного шага δ (км) [99]

Этот эксперимент лег в основу научной статьи Мандельброта, а также был описан в его книге «Фрактальная геометрия природы» [99]. Отсюда был сделан вывод, что береговая линия имеет фрактальную размерность. Действительно, так как масштабный фактор карты m прямо пропорционален минимальному различимому размеру δ («разрешению» карты), то измерение периметра с помощью последовательности все более точных карт можно представить как измерение с помощью последовательности все более точных аппроксимаций ломанными с размером звена δ (рис. 3.1.3). Тогда выполнение степенного закона при переходе к более точным картам можно описать как:

$$P(\delta) \sim \delta^{-\alpha}, \quad (3.1.3)$$

где $P(\delta)$ – периметр, соответствующий разрешению δ ; α – константа.

Учитывая, что

$$P(\delta) = N(\delta) \times \delta,$$

где $N(\delta)$ – число звеньев ломанной линии, аппроксимирующей периметр, то для $N(\delta)$ получим:

$$N(\delta) \sim \delta^{-(\alpha+1)}. \quad (3.1.4)$$

Следовательно, береговая линия – фрактал с размерностью $D = \alpha + 1$.

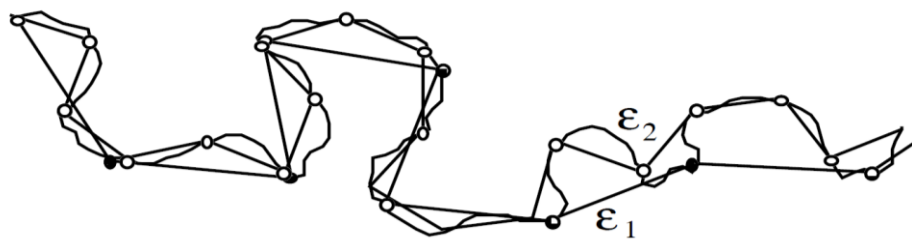


Рис. 3.1.3. Измерение длины береговой линии в относительных единицах

В общем виде количественное значение фрактальной размерности в произвольном метрическом пространстве определяют по формуле:

$$D = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{N(\delta)}{\ln(\frac{1}{\delta})}, \quad (3.1.5)$$

где $N(\delta)$ – минимальное количество шаров радиуса δ , покрывающих это множество.

Основанием для введения этого определения является подтверждение фрактальности анализируемого множества, выражаемого как:

$$\left(\frac{1}{\delta}\right)^D \sim N(\delta). \quad (3.1.6)$$

Различают геометрические, или регулярные, фракталы и естественные, природные фракталы (полимерные системы, пористые среды, трещины, поверхности трещин твердых тел и др.) [93]. К регулярным геометрическим фракталам относятся широко известные: множества Кантора, фигуры Кох, салфетка и ковер Серпинского и т. д. [101]. Свойство точного самоподобия характерно лишь для регулярных фракталов. Помимо точных фракталов, существуют еще так называемые случайные фракталы. Основное их отличие от регулярных состоит в том, что увеличенная часть фрактала не точно идентична исходному фрагменту, однако их статистические характеристики совпадают. Примером случайных фракталов является траектория броуновского движения частицы.

К настоящему времени известно множество экспериментальных методов определения фрактальной размерности, в том числе: метод покрытия квадратами, метод Херста (метод нормированного размаха), метод вертикальных сечений, метод островов среза, Фурье-анализ профилей и т. д. Наиболее полно методы определения фрактальной размерности представлены в работах [93, 99].

чин, упорядоченных во времени. К временным рядам можно отнести множество физических процессов, в том числе и процессы поведения композиционных материалов при приложении механических нагрузок.

Фрактальность временных рядов была впервые описана Херстом [101]. Он обнаружил, что для временных рядов различных естественных процессов (стоков рек, уровней осадков и т.д.) наблюдаемый нормированный размах R/S хорошо описывается эмпирическим соотношением

$$\frac{R}{S} = \left(\frac{\tau}{2}\right)^H, \quad (3.1.8)$$

где H – показатель Херста; $R(\tau)$ и $S(\tau)$ – размах и стандартное отклонение временного ряда за период τ , определяемые по формулам:

$$R(\tau) = \max_{1 \leq t \leq \tau} \sum_{u=1}^t (y(u) - \bar{y}_t) - \min_{1 \leq t \leq \tau} \sum_{u=1}^t (y(u) - \bar{y}_t), \quad (3.1.9)$$

$$S(\tau) = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^{\tau} (y(t) - \bar{y}_t)^2}{\tau}}, \quad (3.1.10)$$

где $y(t)$ – значение ряда в момент времени t ; \bar{y}_t – среднее значение ряда за период τ .

Для большинства естественных фракталов временных рядов аналитическое определение фрактальной размерности невозможно, поэтому широко используются численные методы анализа, в том числе и метод Херста. Однако для получения надежной численной оценки D с помощью показателя Херста требуется большое количество экспериментальных данных – порядка $10^3 \div 10^4$, поэтому получаемые результаты дают представление только об общих свойствах ряда на больших масштабах, внутри которых временной ряд может несколько раз изменить характер своего поведения [101]. Более детальный анализ временных рядов с определением значений фрактальных размерностей в каждой точке изучаемого интервала позволяет получить ценную информацию о поведении реальных фрактальных структур [102, 103].

3.2. Анализ кривых деформирования композиционных строительных материалов на основе фрактального анализа временных рядов

Известно, что разрушение строительных материалов представляет собой процесс множественного зарождения, развития и агрегации различного рода дефектов и микротрещин вплоть до появления макротрещин. Процесс силового разрушения бетона зарождается на микроуровне как дискретный акт продвижения первичной микротрещины до точки бифуркации, которая является дефектом структуры в виде зерна наполнителя или поры. Процесс разрушения образца складывается из дискретных актов разрушения на микромасштабном уровне [103, 104]. При этом разрушение имеет вероятностную природу, а сам процесс накопления повреждения самоподобен, что позволяет использовать для его анализа аппарат теории фракталов.

В научной литературе приводится ряд способов определения фрактальной размерности структуры реальных композиционных материалов на основе цементных вяжущих и полимерных связующих [103 – 114]. Выявлено, что использование фрактального анализа для количественной оценки структурной неоднородности полимерных материалов и поровой структуры цементных композитов позволяет дать компактный способ описания подобных объектов. Предложены модифицированные методы определения фрактальной размерности наполненных полимерных композитов по длине профиля и площади поверхности, являющиеся более удобными и легко реализуемыми по сравнению с традиционным методом покрытия квадратами [103].

Программное обеспечение современного испытательного оборудования представляет собой высокоточную систему сбора и регистрации результатов с возможностью получения обширного объема данных. Фиксирование изменения силы и деформации в процессе нагружения образца может происходить с интервалом не только в доли минуты, но и доли секунды [104, 115]. В частности, приобретенная в рамках Программы развития Мордовского государственного университета имени Н.П. Огарёва установка WilleGeotechnik® (модель 13-

PD/401) для испытания строительных материалов, дополнительно оборудованная климатической камерой с возможностью регулирования температуры и влажности, позволяет проводить и отслеживать параметры испытаний в режиме реального времени и включает в себя высокоточную систему с разрешением более 1.000.000 шагов (20 бит) с 3-мя свободно переключаемыми каналами для каждой оси (усилие, перемещение, давление) и возможностью подключения до 16 дополнительных измерительных каналов (рис. 3.2.1). Климатическая камера позволяет проводить исследования в интервале температур от -40 до $+100^{\circ}\text{C}$ и влажности от 10 до 96 %. Настройка параметров и обработка полученных данных осуществляется с применением программного обеспечения GEOSYS 8.7.8.



Рис. 3.2.1. Установка WilleGeotechnik® (модель 13-PD/401) с климатической камерой в составе

В зависимости от режима испытания, скорость нагружения при использовании подобных испытательных комплексов может быть задана в виде постоянной величины, характеризующейся нарастанием напряжений или деформаций во времени. Рассмотрим кривые деформирования составов мелкозернистого бетона при сжатии, полученные с шагом 0,01 сек. (рис. 3.2.2), а также построенные с шагом 0,1; 0,5, 1 и 60 секунд (рис. 3.2.3). Из анализа рисунка 3.2.2

видно, что кривые деформирования обладают свойством самоподобия, т.е. инвариантностью при изменении масштаба.

При построении фрагментов кривой деформирования в более крупном масштабе наглядно видно (рис. 3.2.4), что процесс нарастания деформаций сопровождается дискретными актами повышения и падения напряжений. Так же для ряда участков диаграммы деформирования наблюдается прирост и снижение относительных деформаций без существенного прироста напряжений.

Учитывая, что прирост напряжений и деформаций в образце при проведении испытаний на сжатие развивается во времени с определенным (заданным) шагом, появляется возможность применить для анализа кривых деформирования теорию фрактального анализа временных рядов. К подобным временным рядам относят широкий спектр различных процессов – от стохастических (броуновского движения) до детерминированных. Широкая распространенность фрактальных свойств временных рядов свидетельствует о наличии единого универсального механизма, приводящего к возникновению фрактальности в совершенно различных реальных системах.

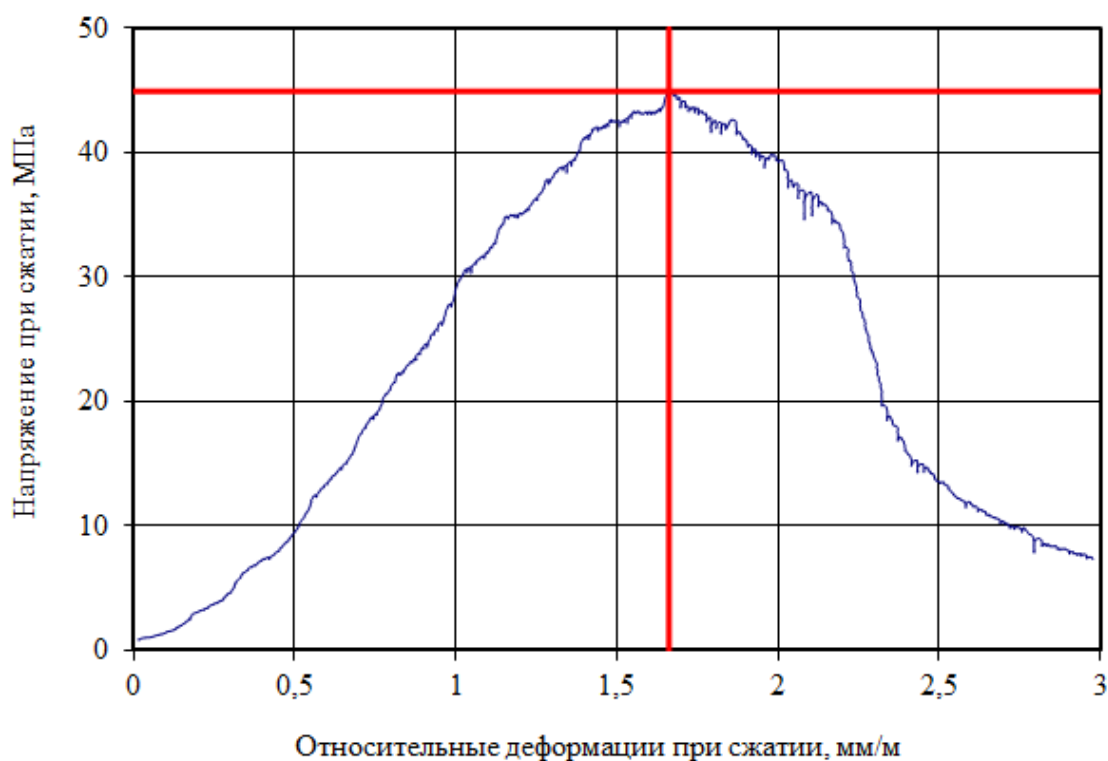


Рис. 3.2.2. Кривая деформирования составов мелкозернистых бетонов при сжатии (пересечение красных линий фиксирует максимальное напряжение и относительную деформацию)

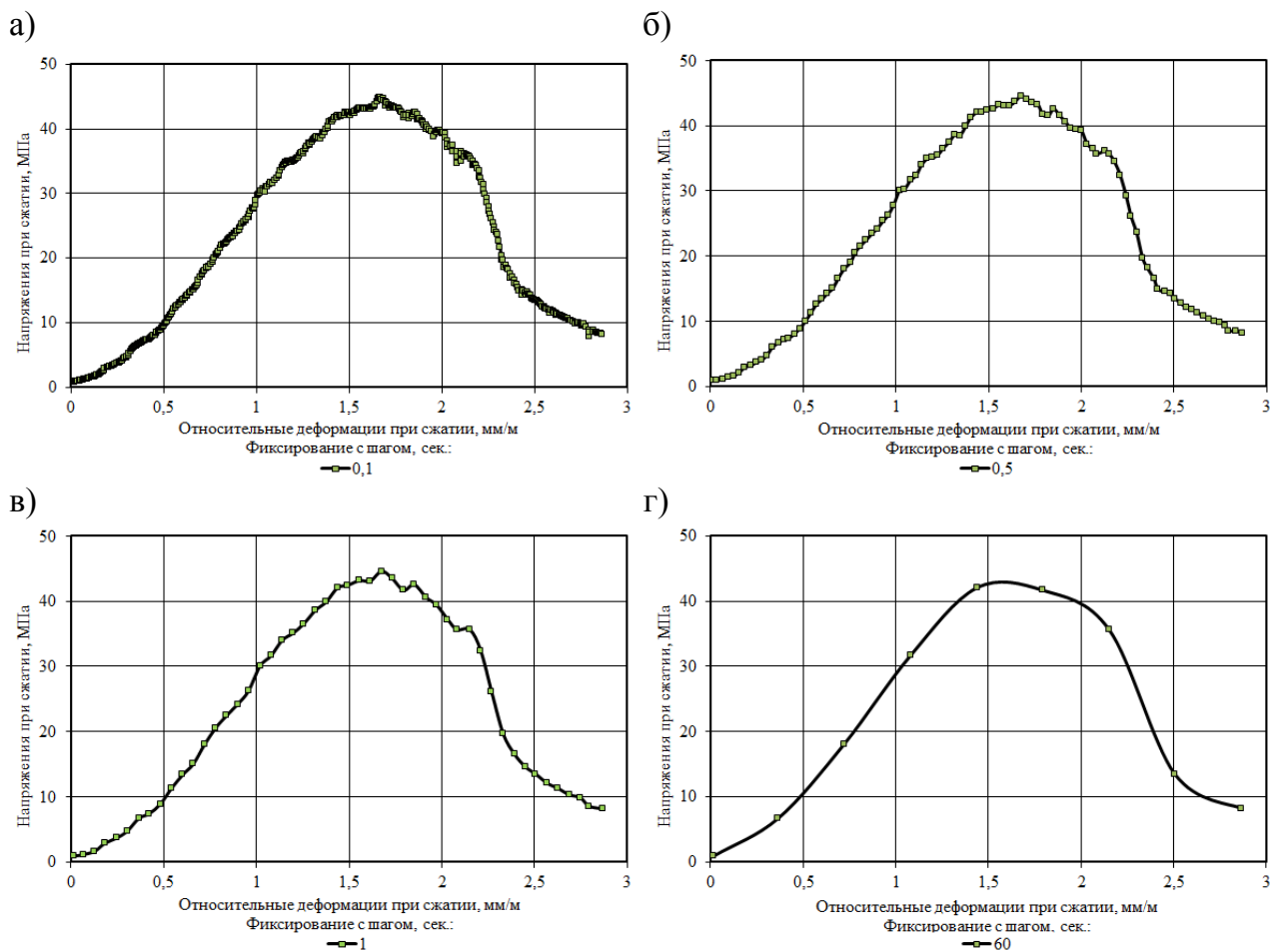


Рис. 3.2.3. Кривые деформирования состава мелкозернистого бетона при сжатии (фиксирование напряжений и относительный деформаций с шагом: а – 0,1 сек.; б – 0,5 сек.; в – 1 сек.; г – 60 сек.)

Рассмотрим способы определения фрактальной структуры временных рядов $y(t)$. Пусть Δ – окрестность точки $t \in [0, T]$. Тогда фрактальная размерность функции $y(t)$ на промежутке $[t - \Delta, t + \Delta]$, определяемая методом покрытия квадратов со стороной $\delta < \Delta$, будет определяться по формуле:

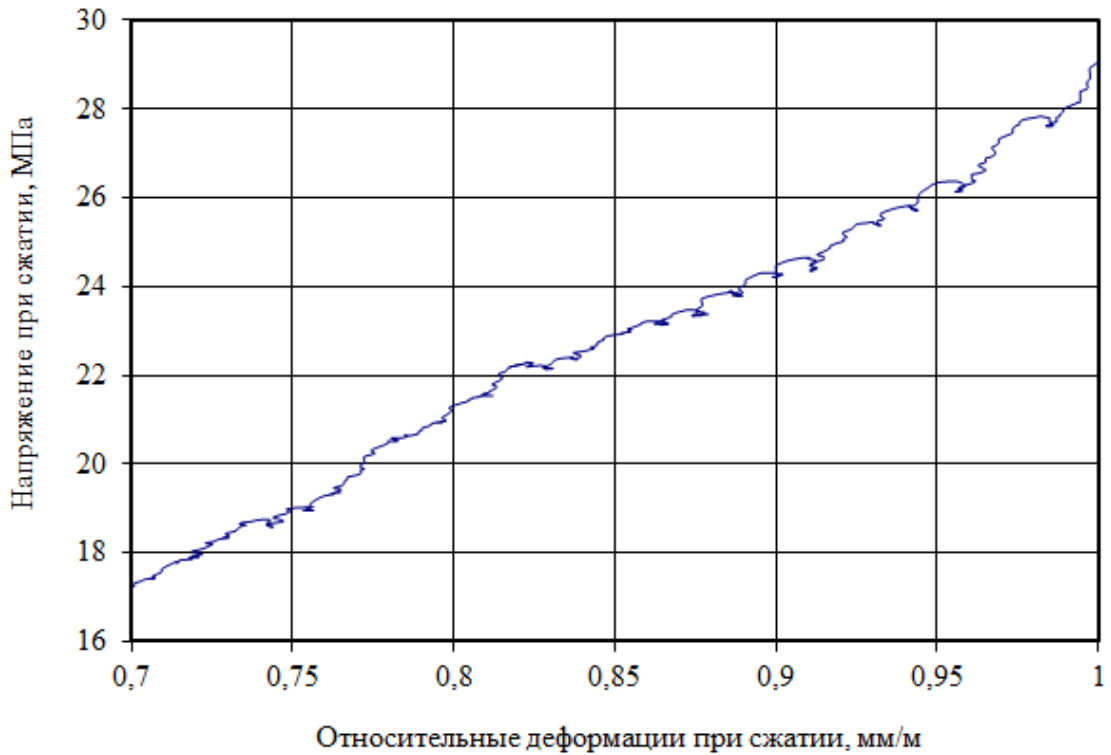
$$D(\Delta, t) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{N(\delta)}{\ln(\frac{1}{\delta})} = 1 + \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln(A(\delta))}{\ln(\frac{1}{\delta})}, \quad (3.2.1)$$

где $N(\delta)$ – количество квадратов со стороной δ , покрывающих график функции $y(t)$ на промежутке $[t - \Delta, t + \Delta]$; $A(\delta)$ – площадь покрытия, определяемая как $A(\delta) = N(\delta) \times \delta$.

Фрактальная размерность $D(\Delta, t)$ является интегральной характеристикой функции на промежутке $[t - \Delta, t + \Delta]$, зависит от длины промежутка Δ и существует для любой непрерывной функции $y(t)$. Если функция непрерывно дифференцируема, то

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln(A(\delta))}{\ln(\frac{1}{\delta})} = 0 \text{ и } D(\Delta, t) = 1.$$

а)



б)

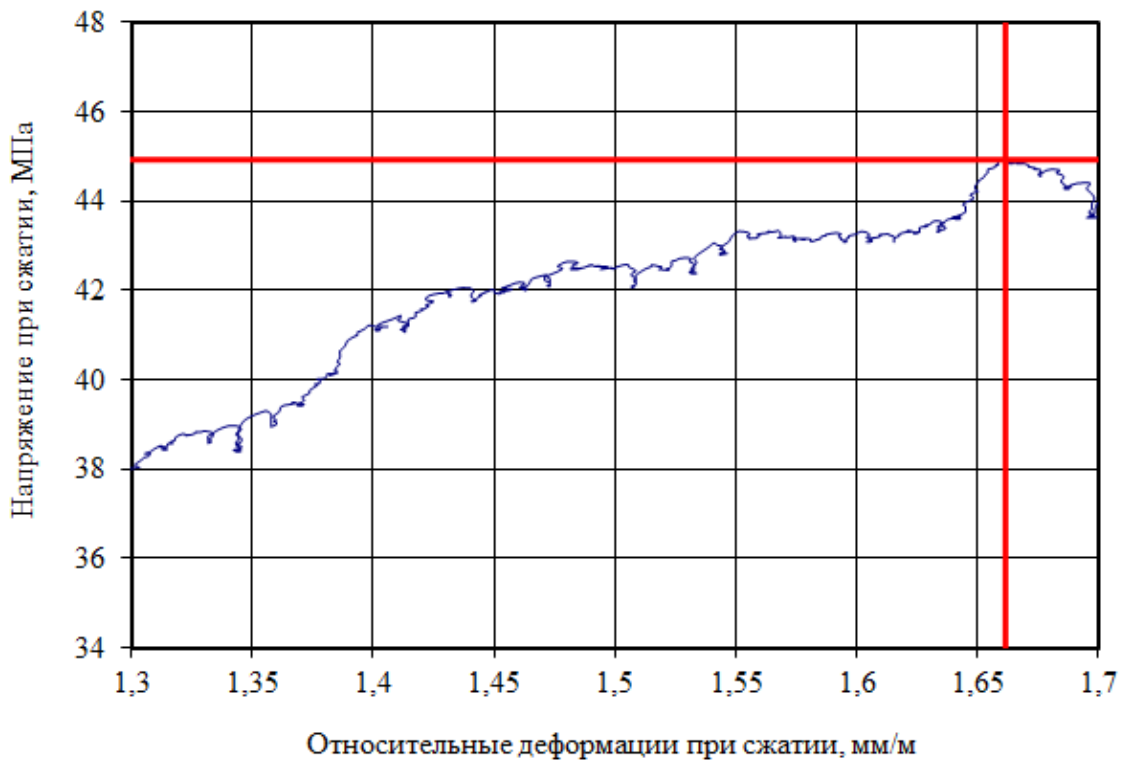


Рис. 3.2.4. Фрагменты кривой деформирования состава мелкозернистого бетона при сжатии (шаг фиксирования значений 0,01 сек.)

Следовательно, если $D(\Delta, t) > 1$, то это свидетельствует о наличии фрактальной структуры рассматриваемого временного процесса.

Выберем в промежутке $[t - \Delta, t + \Delta]$ совокупность точек $t_0 = t - \Delta < t_1 < \dots < t_n = t + \Delta$ и определим длину ломаной

$$L_n = \sum_{i=1}^n l_i, \quad (3.2.2)$$

соединяющей прямыми отрезками последовательные соседние точки $(t - \Delta, y_0), (t_1, y_1), \dots, (t + \Delta, y_n)$,

где l_i – длина отрезка, соединяющего на плоскости $y(t) - t$ точки $(t_{i-1}, y_{i-1}), (t_i, y_i)$, определяемая по формуле:

$$l_i = \sqrt{(t_i - t_{i-1})^2 + (y_i - y_{i-1})^2}. \quad (3.2.3)$$

В случае равномерной сетки разбиения интервала $[t - \Delta, t + \Delta]$ имеем $t_i = t_{i-1} + \delta$.

Пусть количество точек неограниченно увеличивается ($n \rightarrow \infty$) так, что $\delta \rightarrow 0$. Если функция не имеет фрактальной структуры, то $\lim_{\delta \rightarrow 0} L_n(\delta) = L$, где L – длина кривой, соответствующей графику функции $y(t)$.

Пусть функция $y(t)$ такова, что $L_n(\delta) \rightarrow +\infty$ при $\delta \rightarrow +0$, причем

$$L_n(\delta) \sim \delta^{-\gamma}; \gamma > 0; \delta \rightarrow 0. \quad (3.2.4)$$

Тогда функция $y(t)$ имеет фрактальную структуру, а величина $\gamma > 0$ является её показателем и определяет степень фрактальной структуры: чем больше величина γ , тем больше степень фрактальной структуры исследуемой функции. В работе [102] величину γ предлагается называть индексом длины и определять как

$$\gamma = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln(L(\delta))}{\ln(\frac{1}{\delta})}. \quad (3.2.5)$$

Геометрически индекс длины определяется как тангенс угла наклона в двойном логарифмическом масштабе прямой при малых $\delta > 0$:

$$\ln(L(\delta)) = a + \gamma \times \ln\left(\frac{1}{\delta}\right). \quad (3.2.6)$$

Из определения фрактальной размерности функции $y(t)$ следует, что исследуемая функция должна быть определена на всем множестве точек проме-

жутка $[t - \Delta, t + \Delta]$. Однако, временные ряды во многих областях техники представляют собой последовательности $y_i, i = 1, \dots, n$, где индекс i указывает на дискретные фиксации времени, для которых известны значения исследуемого временного интервала.

Рассмотрим дискретный временной процесс в виде временного ряда

$$y_1, \dots, y_n. \quad (3.2.7)$$

Произведем разбиение совокупности чисел $i = 1, \dots, n$ на группы с делителем m_1 :

$$j = 1: i = 1, \dots, m_1; j = 2: i = m_1 + 1, \dots, 2 \times m_1;$$

$$j = n_1: i = (n_1 - 1) \times m_1 + 1, \dots, n_1 \times m_1,$$

где $n_1 = \left[\frac{n}{m_1} \right]$.

Аналогично проведем разбиение совокупности чисел $i = 1, \dots, n$ на n_2 групп ($n_2 = \left[\frac{n}{m_2} \right]$) с делителем m_2 и т.д. вплоть до m_k .

Рассмотрим для временного дискретного ряда аналог индекса длины γ , определяемого для функции непрерывного аргумента равенством (3.2.5). Соединим соседние последовательности точек

$$(0, y_1), \left(\frac{m_1}{n}, y_{m_1} \right), \left(\frac{2 \times m_1}{n}, y_{2 \times m_1} \right), \dots,$$

$$\left(\frac{(n_1 - 1) \times m_1}{n}, y_{(n_1 - 1) \times m_1} \right), \left(\frac{n_1 \times m_1}{n}, y_{n_1 \times m_1} \right)$$

прямыми отрезками.

Обозначим $L(m_i)$ длину ломанной, соединяющей последовательно пары соседних точек. Тогда, соответственно, для m_1, m_2 и m_k имеем:

$$L(m_1) = \sum_{i=1}^{n_1} \sqrt{\frac{m_1^2}{n^2} + (y_{i \times m_1} - y_{(i-1) \times m_1})^2};$$

$$L(m_2) = \sum_{i=1}^{n_2} \sqrt{\frac{4 \times m_1^2}{n^2} + (y_{i \times m_2} - y_{(i-1) \times m_2})^2};$$

$$\dots$$

$$L(m_k) = \sum_{i=1}^{n_k} \sqrt{\frac{m_1^2 \times n_k^2}{n^2} + (y_{i \times m_k} - y_{(i-1) \times m_k})^2}.$$

Очевидно, что справедливы неравенства

$$L(m_k) < L(m_{k-1}) < \dots < L(m_1).$$

Тогда индекс длины дискретного временного ряда (3.2.7) определим как тангенс угла наклона прямой в двойном логарифмическом масштабе $\ln(m) - \ln(L(m))$.

Проведем анализ кривых деформирования (до точки разрушения), представив данные в виде временных рядов, описывающих прирост в процессе нагружения напряжений (рис. 3.2.5) и относительных деформаций с разным шагом: 0,01; 0,04 и 0,16 сек. Определим длины ломанных, построенных на разных масштабных уровнях (с шагом 0,01; 0,02; 0,04; 0,08 и 0,16 сек.) по формуле (3.2.3). Индекс длины, определенный по тангенсу угла наклона длины временного ряда в зависимости от масштабного фактора (интервала между экспериментальными точками) в двойных логарифмических координатах составит $\gamma = 0,752$ (рис. 3.2.6). Соответственно, значение фрактальной размерности кривой деформирования исследуемого состава – $D_\gamma = 1,752$.

Сравним алгоритм определения индекса длины с алгоритмом определения показателя Херста для дискретного временного ряда (3.2.7). Введем обозначения:

$$\bar{y}_j = \frac{1}{j} \times \sum_{i=1}^j y_i;$$

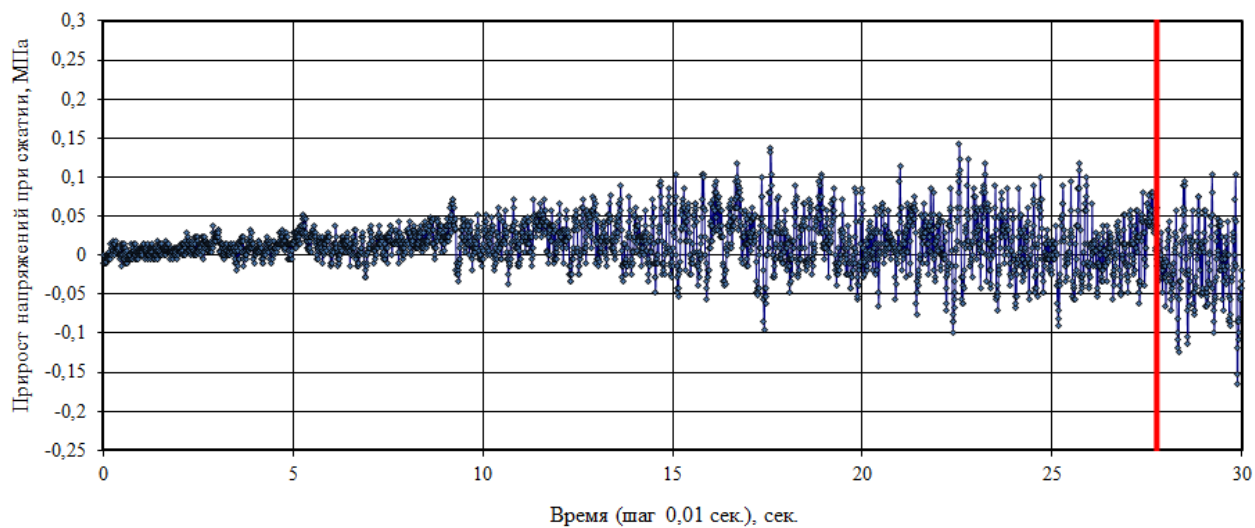
$$y_{ij} = \sum_{k=1}^i (y_k - \bar{y}_j);$$

$$R_j = \max_{i=1, \dots, j} y_{ij} - \min_{i=1, \dots, j} y_{ij};$$

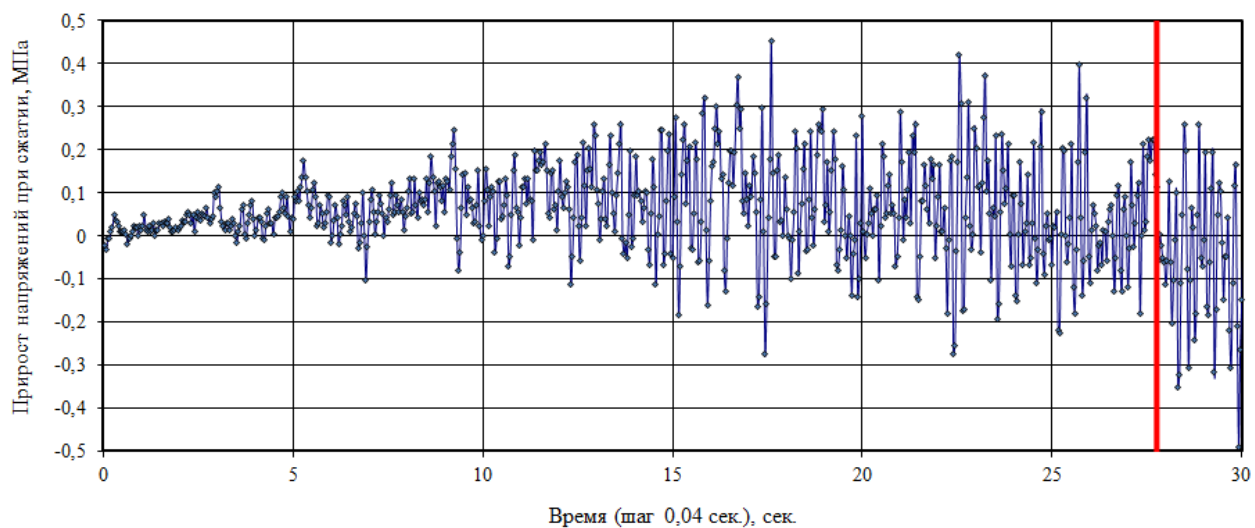
$$S_j^2 = \frac{1}{j} \times \sum_{i=1}^j (y_i - \bar{y}_j)^2, j = 2, \dots, n.$$

Зададим k целых чисел $2 \leq n_1 < n_2 < \dots < n_k = n$. Тогда угловой коэффициент прямой, аппроксимирующей совокупность точек в координатах $\ln\left(\frac{R_j}{S_j}\right) - \ln\left(\frac{n_j}{2}\right)$, $j = 1, \dots, k$, позволит определить показатель Херста временного ряда.

а)



б)



в)

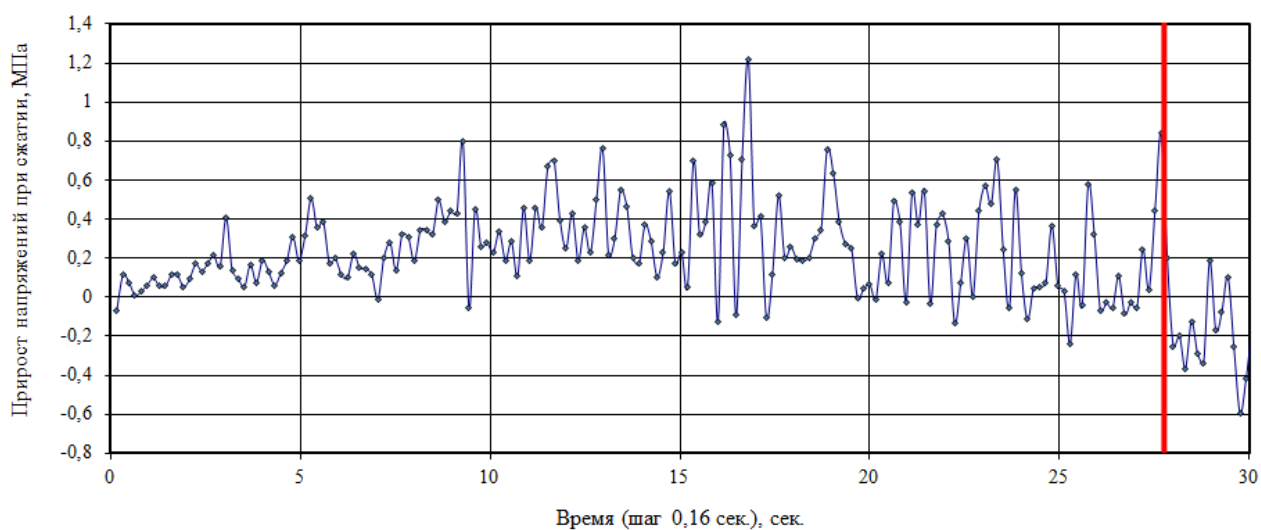


Рис. 3.2.5. Временные ряды прироста напряжений в зависимости от шага фиксации показаний: а – 0,01; б – 0,04; в – 0,16 сек. (вертикальной линией обозначено время разрушения образца)

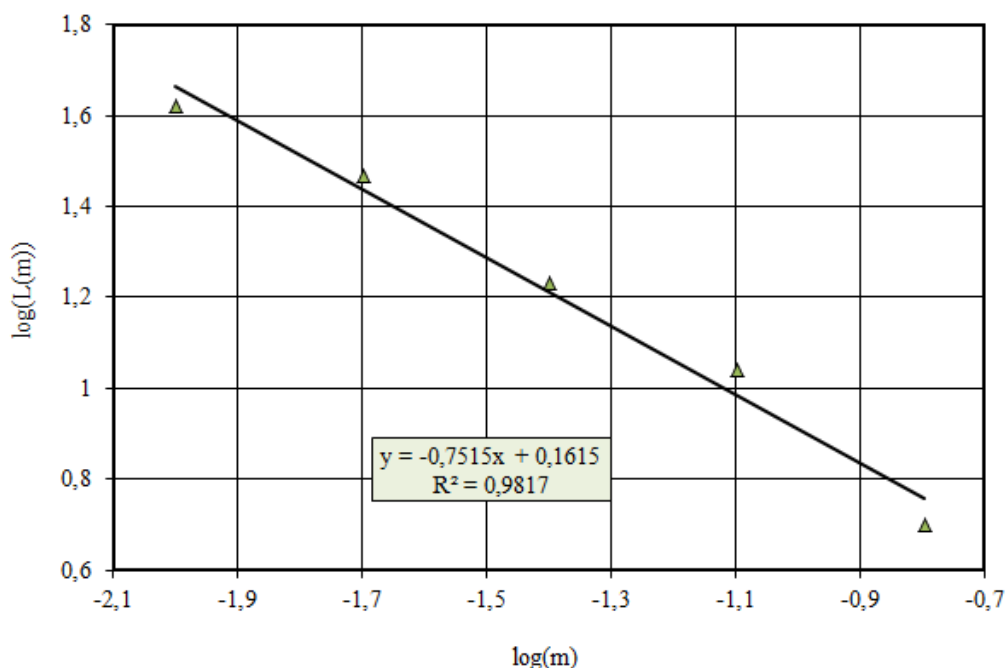


Рис. 3.2.6. Зависимость наклона длины временного ряда в зависимости от масштабного фактора (интервала между экспериментальными точками) в двойных логарифмических координатах

Вычисление показателя Херста является на сегодняшний день одним из основных методов определения фрактальной размерности временных рядов. Однако, исходный метод вычисления H через R/S достаточно трудоемок, поэтому для его определения в достаточно часто используют степенную зависимость [99]:

$$\langle (X_{i+\delta} - X_i) \rangle \sim \delta^H. \quad (3.2.8)$$

При этом величину показателя Херста определяют как коэффициент наклона графика функции $y = f(\delta) = \langle (X_{i+\delta} - X_i) \rangle$, построенного в двойном логарифмическом масштабе. Однако, основным недостатком данного метода является необходимость большого количества данных, а также достаточно медленный выход на асимптотику при анализе реальных фрактальных структур [101, 102].

Как отмечается в работе [102], при определении фрактальной размерности через показатель Херста «часто особую роль играет «искусство» правильного выбора системы аппроксимаций», а для естественных фрактальных структур все известные методы позволяют определять размерность с некоторой ошибкой, которая во много зависит от выбранной системы аппроксимации. Действи-

тельно, при рассмотрении модельных множеств (множества Кантора, кривой Коха и т.д.) используются специфические последовательности аппроксимации – выбранные системы покрытий являются минимальными для данных множеств и $S(\delta)$ выходит на асимптотический режим, начиная с максимально возможного δ . Однако, если построить аналогичный график для систем покрытий, отличных от использованных, то соответствующие точки уже не будут идеально ложиться на одну прямую.

Предлагаемый алгоритм определения фрактальной размерности кривых деформирования на основе индекса длины позволяет получить количественную оценку процесса разрушения строительных композитов. Однако, он дает лишь интегральную оценку процесса разрушения, не позволяя определить «критические» точки кривой нагружения (точки бифуркации).

3.3. Фрактальный анализ кривых деформирования композиционных строительных материалов на основе метода минимального покрытия

В работе [101] отмечается, что для получения значений H с приемлемой точностью необходимо иметь значительное (порядка $10^3 \div 10^4$) число измерений. Внутри этого масштаба временной ряд, как правило, меняет характер своего поведения много раз, что затрудняет анализ. В работе [102] предлагается численный алгоритм определения локальной фрактальной размерности временных рядов на основе последовательности аппроксимаций, которые позволяют достаточно быстро найти выход функции на асимптотический режим

$$S(\delta) \sim \delta^{2-D} \text{ при } \delta \rightarrow 0. \quad (3.3.1)$$

Произведем преобразования уравнения

$$(1/\delta)^D \sim N(\delta), \quad (3.3.2)$$

умножив обе части на $1/\delta$ и введя D под знак логарифма. Тогда получаем:

$$N(\delta) \sim \delta^{-D} \text{ при } \delta \rightarrow 0. \quad (3.3.3)$$

Если теперь умножить обе части (3.3.3) на δ^2 , то в определение размерности можно переписать в виде степенного закона (3.3.1) для площади аппроксимации $S(\delta)$.

Рассмотрим временной ряд $y(t)$, определенный на некотором участке $[a, b]$. Для вычисления фрактальной размерности можно непосредственно использовать процедуру клеточной размерности, однако существует более точный метод – метод покрытия прямоугольниками [102]. При использовании метода покрытия прямоугольниками необходимо произвести равномерное разбиение отрезка

$$\omega_m = [a = t_0 < t_1 < \dots < t_m = b], \delta = (b - a)/m$$

и построить минимальное покрытие функции $y = f(t)$ в классе покрытий, состоящих из прямоугольников с основанием δ (рис. 3.3.1). Тогда высота прямоугольника на отрезке $[t_{i-1}, t_i]$ будет равна разности между максимальным и минимальным значением функции $f(t)$ на этом отрезке – $K_i(\delta)$. Введя величину амплитудной вариации функции $f(t)$, соответствующей масштабу разбиения δ на отрезке $[a, b]$

$$V_f(\delta) = \sum_{i=1}^m K_i(\delta), \quad (3.3.4)$$

получим зависимость для определения полной площади покрытия:

$$S_\mu(\delta) = V_f(\delta) \times \delta. \quad (3.3.5)$$

Далее из (3.1.5) следует, что

$$V_f(\delta) \sim \delta^{-\mu} \text{ при } \delta \rightarrow 0, \quad (3.3.6)$$

где

$$\mu = D_\mu - 1. \quad (3.3.7)$$

В работе [102] величину площади покрытия графика прямоугольниками $S_\mu(\delta)$ предлагается называть минимальным покрытием, μ – индексом фрактальности, а размерность D_μ – размерностью минимального покрытия.

Для того, чтобы соотнести D_μ с клеточной размерностью D_c , рассмотрим клеточное разбиение плоскости графика функции $f(t)$ (см. рис. 3.3.1).

Пусть $N_i(\delta)$ – число клеток, покрывающих график функции $f(t)$ внутри отрезка $[t_{i-1}, t_i]$. Тогда из анализа рис. 3.3.1 видно, что

$$0 < N(\delta) \times \delta^2 - K_i(\delta) \times \delta < 2 \times \delta^2. \quad (3.3.8)$$

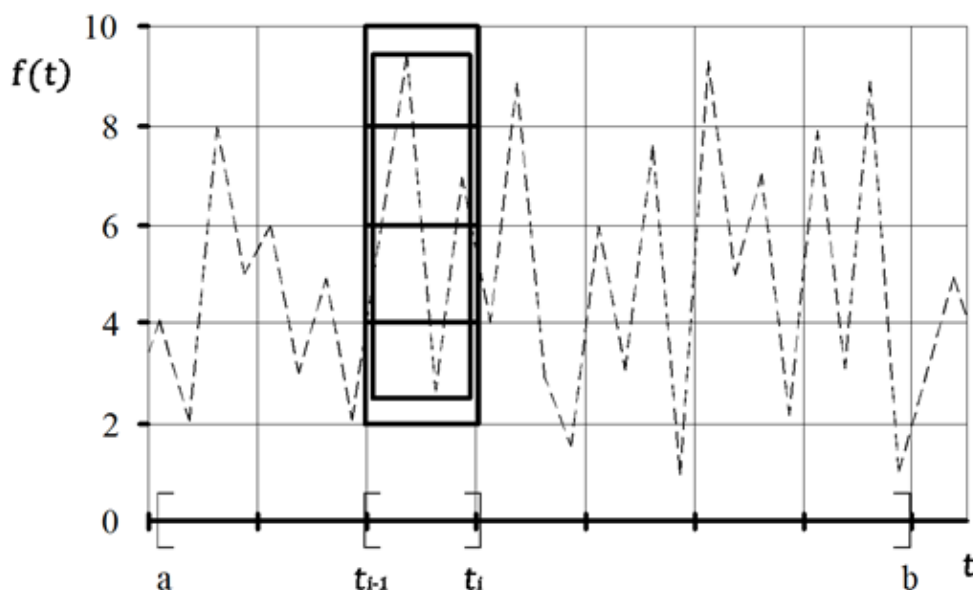


Рис. 3.3.1. Фрагмент клеточного (серые квадраты) и минимального (черный прямоугольник) покрытий графика фрактальной функции на отрезке $[t_{i-1}, t_i]$

Разделив это соотношение на δ и просуммировав по i с учетом (3.3.4), получим

$$0 < N(\delta) \times \delta - V_f(\delta) < 2 \times (b - a), \quad (3.3.9)$$

где $N(\delta) = \sum N_i(\delta)$ – полное число клеток размера δ , покрывающих график функции $f(t)$ на отрезке $[a, b]$. Переходя к пределу при $\delta \rightarrow 0$, с учетом (3.3.6) и (3.3.7) имеем

$$N(\delta) \times \delta \sim V_f(\delta) \sim \delta^2 = \delta^{1-D_\mu}. \quad (3.3.10)$$

С другой стороны, согласно уравнению (3.1.6)

$$N(\delta) \times \delta = S_c(\delta) \times \delta^{-1} \sim \delta^{1-D_c}. \quad (3.3.11)$$

Следовательно $D_c = D_\mu$.

Однако в работе [102] показано, что для реальных фрактальных функций минимальные и клеточные покрытия могут давать весьма различные приближения величины $S(\delta)$ к асимптотическому режиму (3.3.1). Отмечается, что явление «излома», где один степенной закон сменяется другим, может быть связан исключительно с неточностью клеточных аппроксимаций.

Проведем анализ кривых деформирования состава мелкозернистого бетона с помощью метода минимального покрытия. Для определения индекса фрактальности воспользуемся данными, представленными в параграфе 3.2. При вычислении индекса μ использовалась последовательность m вложенных разбиений, где $m = 2^n$, где $n = 0, 1, 2, \dots, 12$. Каждое разбиение состояло из 2^n интервалов, содержащих 2^{12-n} экспериментальных точек. Для каждого разбиения ω_m вычислялась амплитудная вариация $V_f(\delta)$ по формуле (3.3.4), где $K_i(\delta)$ определялась как разница между максимальным и минимальным приростом напряжения (деформации) при сжатии на временном интервале $[t_{i-1}, t_i]$. Из анализа рис. 3.3.2 видно, что данные обработки достаточно точно ложатся на прямую линию. По коэффициенту a уравнения регрессии $y = a \times x + b$, определенному с помощью метода наименьших квадратов, определялся индекс фрактальности и размерность минимального покрытия:

$$\mu = -a; D_\mu = 1 + \mu.$$

В результате проведенного анализа установлено, что индексы фрактальности кривой деформирования при анализе прироста напряжений и деформаций будут равны: $\mu_\sigma = 0,638$ и $\mu_\varepsilon = 0,789$; размерности минимального покрытия – $D_{\mu_\sigma} = 1,638$ и $D_{\mu_\varepsilon} = 1,789$.

Полученные данные свидетельствуют, что при использовании метода наименьшего покрытия наблюдается быстрый выход на степенной асимптотический режим для определения фрактальной размерности. Это делает целесообразным использовать индекс фрактальности μ в качестве локальной характеристики, определяющей динамику процесса разрушения. Для описания состояния композиционного строительного материала в процессе деформирования необходимо соотнести значение μ с поведением анализируемого ряда, т.е. ввести функцию $\mu(t)$ как значение μ , определенное на минимальном, предшествующем t , интервале τ_μ . В случае непрерывного аргумента t выбирают произвольно малый интервал [102]; в нашем случае, так как временной ряд получен с

шагом 0,01 сек, выберем интервал, содержащий $2^4 = 16$ точек, т.е. $\tau_\mu = 0,16$ сек. Результаты расчет приведены на рис. 3.3.3.

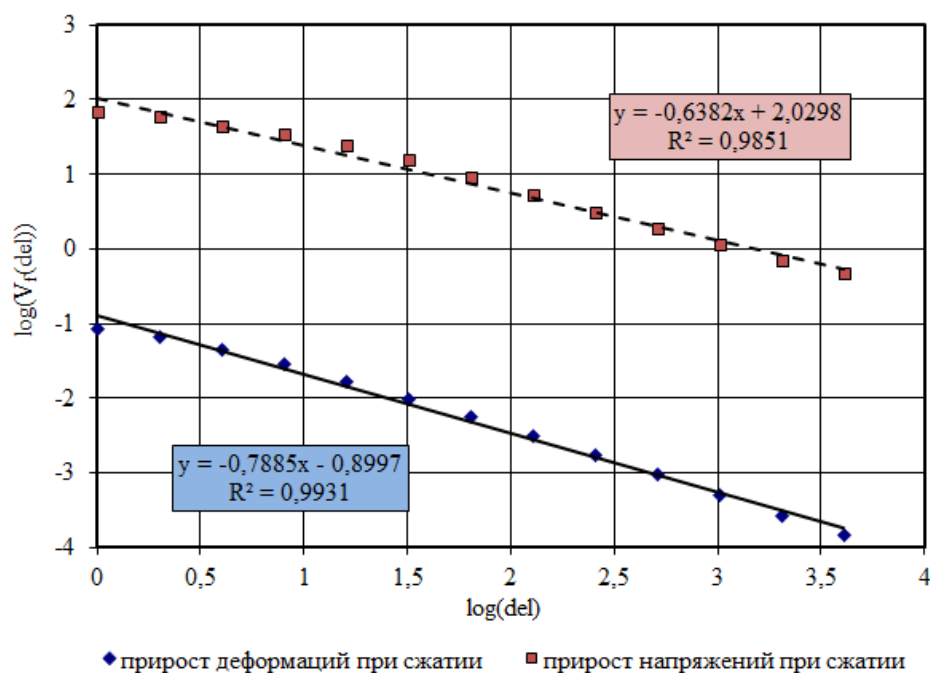


Рис. 3.3.2. Изменение амплитуды вариации в зависимости от шага аппроксимации кривых деформирования состава мелкозернистого бетона при сжатии в двойных логарифмических координатах

Проанализируем представленную на рис. 3.3.3 кривую с позиции анализа временных рядов. Известно [102], что чем больше значение μ , тем стабильнее ряд. Если $\mu < 0,5$, то ряд интерпретируют как «тренд» (период относительно длительного движения вверх или вниз); если $\mu > 0,5$, то как «флэт» (период относительного спокойствия). При $\mu \approx 0,5$ говорят о соответствии происходящих изменений броуновскому движению. Из анализа рисунка 3.3.3 видно, что переход образца мелкозернистого бетона из состояния «флэт» в «тренд» происходит через 10,4 сек. от начала деформирования. Данная временная точка на кривой деформирования соответствует достижению 31% от разрушающего напряжения и 37% от максимальной деформации (рис. 3.3.5).

Значения коэффициента детерминации R^2 для используемых при определении индекса фрактальности μ линейных зависимостей варьируются в интервале $0,98 \div 0,997$ (рис. 3.3.4), что подтверждает достоверность используемого метода минимального покрытия.



Рис. 3.3.3. Изменение индекса фрактальности прироста напряжений в зависимости от длительности нагружения (вертикальная штриховая линия – время разрушения образца; вертикальная сплошная линия – точка перехода состояния образца в промежуточное состояние между «флэтом» и «трендом»; горизонтальная линия – $\mu = 0,5$)

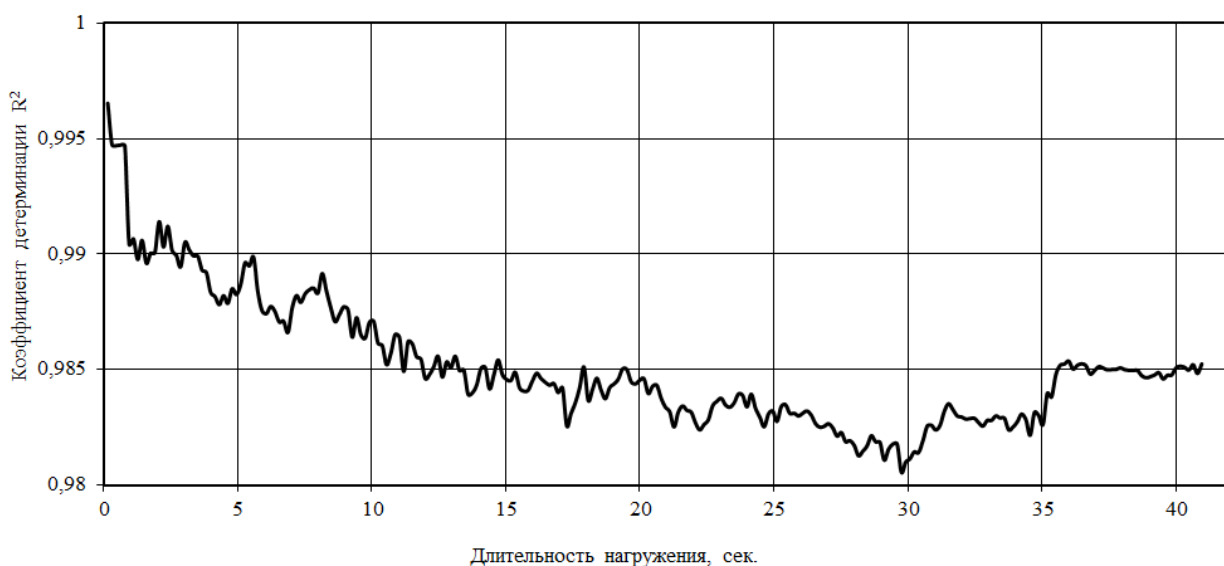


Рис. 3.3.4. Изменение коэффициента детерминации уравнений регрессии, используемых для определения индекса фрактальности прироста напряжений (рис. 3.3.3), в зависимости от длительности нагружения

Проведем анализ окрестностей точки перехода бетонного образца из состояния относительного покоя в состояние выраженного тренда на основе графических зависимостей в виде «японской свечи» (рис. 3.3.6). При построении графиков данного вида используют 4 вида данных: цена открытия, максимальная и минимальная цены, цена закрытия [116]. Применительно к анализу кривых деформирования эти 4 столбца данных будут представлять собой: прирост

напряжений (или деформаций) в начальной точке исследуемого временного интервала, максимальное и минимальное значения анализируемой величины, прирост напряжений в последней точке интервала.

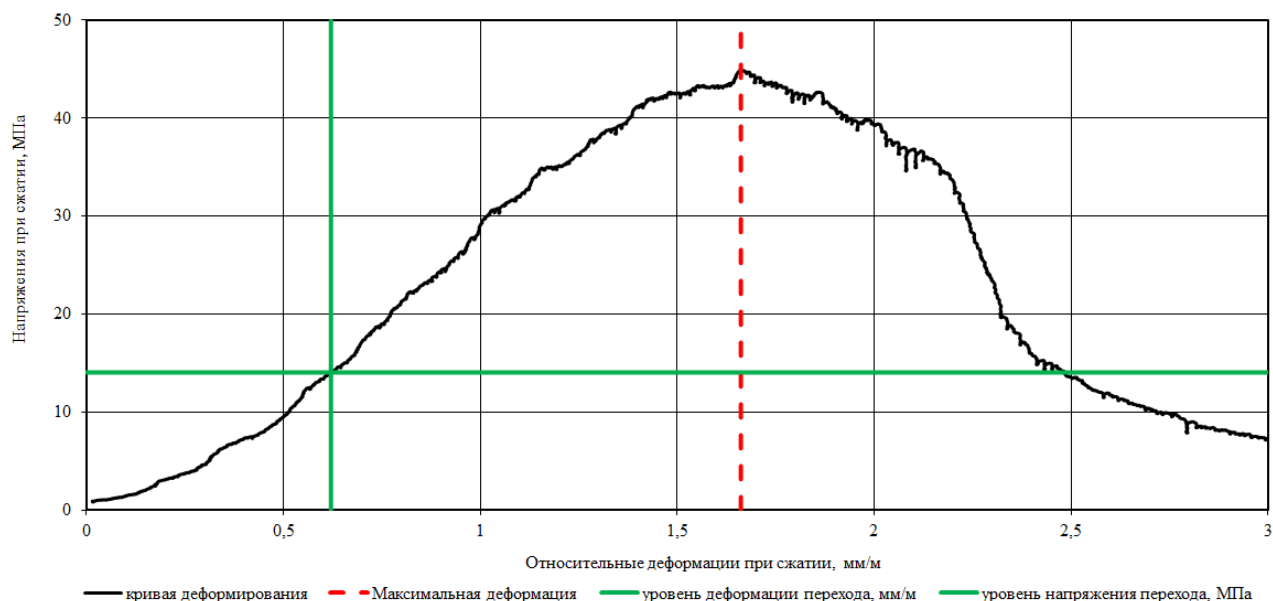


Рис. 3.3.5 Кривая деформирования состава мелкозернистого бетона (штриховые линии характеризуют предел прочности и максимальную относительную деформацию при сжатии; сплошные линии – точку перехода образца из состояния «флэт» в состояние «тренд» ($\mu = 0,5$))

Тело свечи, имеющее форму прямоугольника, показывает колебания характеристики в течение изучаемого интервала; верхняя точка тени – максимум; нижняя – минимум в изучаемом временном промежутке. Если тело свечи окрашено в черный цвет, то наблюдается понижение характеристики; если в светлое – повышение.

Из анализа ряда составов мелкозернистого бетона установлено, что точке перехода образца из относительно спокойного состояния «флэт» в состояние «тренд» предшествует этап снижения прироста напряжений – например, см. участок кривой деформирования в интервале от 9,28 до 9,43 сек. (рис. 3.3.6, б). Подобная картина свидетельствует о возникновении определенных «трудностей» при перераспределении напряжений с дефектных участков на «хорошие» и связана с началом формирования микротрещин и дефектов, приводящих впоследствии к образованию магистральной трещины и разрушению образца.

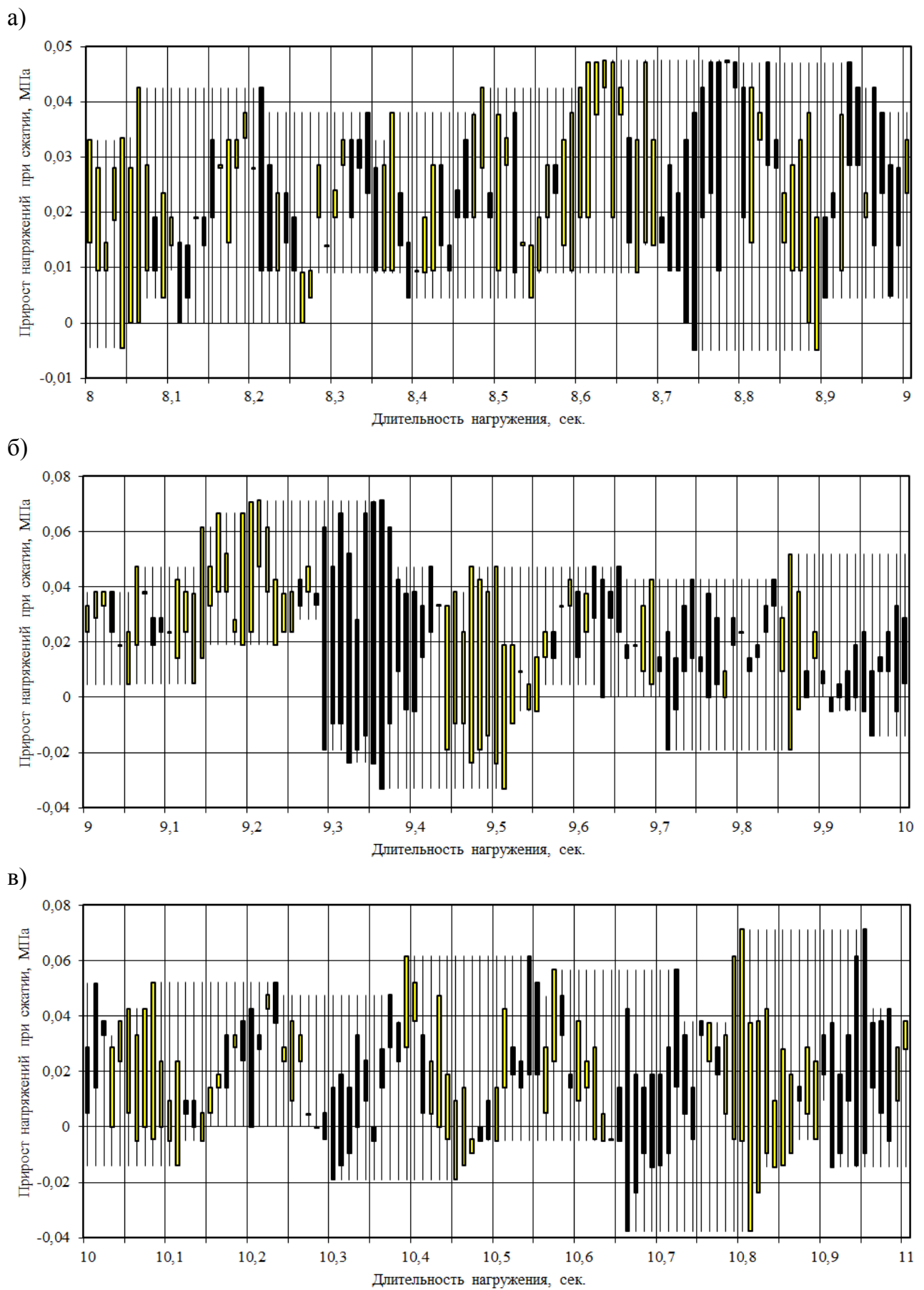


Рис. 3.3.6. Анализ окрестностей точки перехода образца мелкозернистого бетона из состояния «флэт» в «тренд» с помощью графика в виде «японских свечей» (прирост напряжений при сжатии)

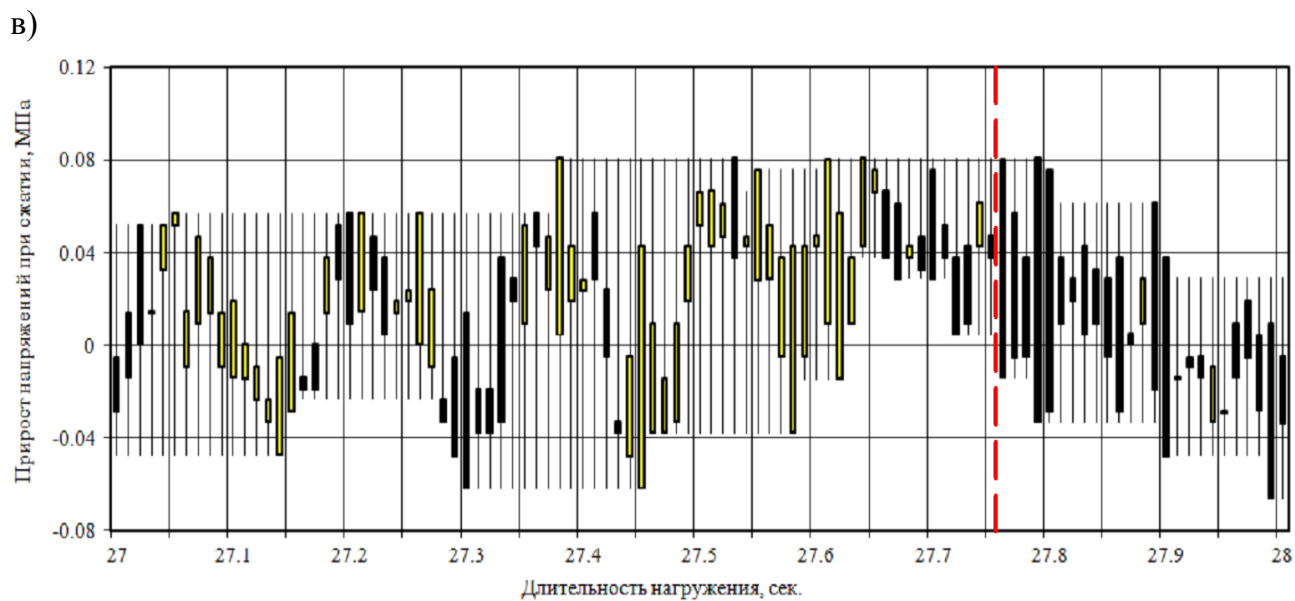
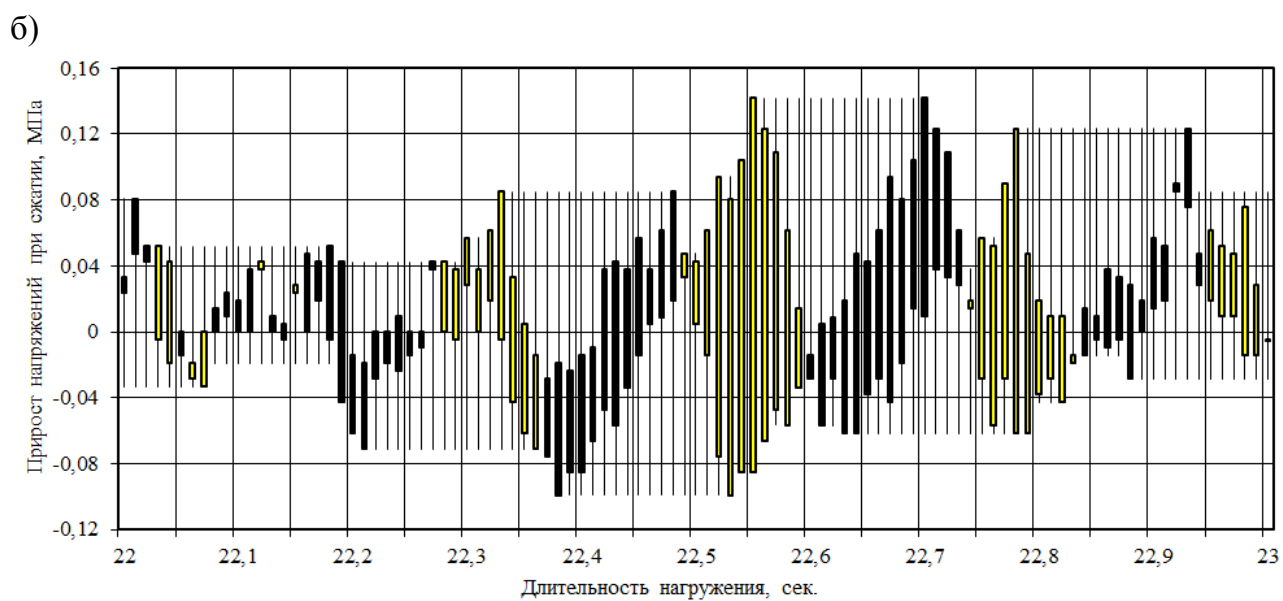
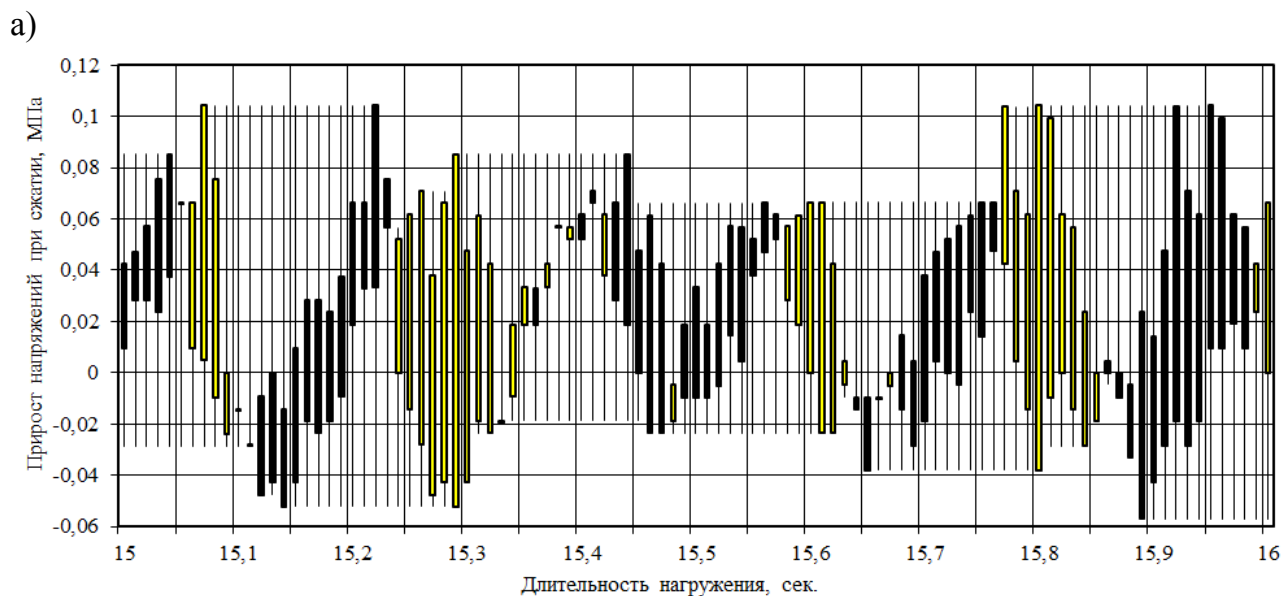


Рис. 3.3.7. Анализ поведения образца мелкозернистого бетона на этапе от точки перехода до точки разрушения с помощью графика в виде «японских свечей» (прирост напряжений при сжатии)

На участке от точки перехода до точки разрушения наблюдается все большая структуризация этапов увеличения и снижения прироста напряжений, что хорошо видно по графическим зависимостям (рис. 3.3.7). Также для данного временного интервала наблюдается увеличение прироста напряжений (рис. 3.3.6 (в), 3.3.7 (а, б)) с последующим его снижением в окрестностях точки разрушения, соответствующей длительности нагружения 27,76 сек. (рис. 3.3.7 (в)). Этап разрушения бетонного образца при сжатии на графических зависимостях представляет собой последовательность черных «свечей», свидетельствующих о снижении прироста напряжений на данном временном интервале.

3.4. Локальный фрактальный анализ и критическое поведение кривых деформирования композиционных строительных материалов

Изучение критических (экстремальных) событий является важным этапом анализа многих реальных процессов. В первую очередь это относится к природным катаклизмам (землетрясения, ураганы, цунами, наводнения и т.д.) и техногенным катастрофам (взрывы, аварии на транспорте, загрязнения окружающей среды и т.д.). Рассмотрим возможность анализа критического поведения композиционных строительных материалов в процессе нагружения на основе методов фрактального исчисления.

С практической точки зрения материаловедов должно интересовать такое поведение композита, при котором процесс накопления микрповреждений и дефектов в его структуре перерастает в лавинообразное разрушение. На наш взгляд, к наиболее важным моментам критического поведения исследуемого композита, анализ которого проводится по кривым изменения индекса фрактальности, следует отнести два типа:

- быстрое и сильное изменение амплитуды (переход из состояния «флэт» в состояние «тренд»);
- резкое изменение направления тренда.

Рассмотрим последовательность временных рядов, содержащих по $2^4 = 16$ интервалов, смещенных друг относительно друга на одно значение.

Подобных интервалов в нашем случае будет 4081. Для каждого из них определим индекс фрактальности μ согласно алгоритму, описанному в параграфе 3.3. Результаты, полученные из анализа прироста напряжений и деформаций, представлены, соответственно, на рис. 3.4.1, 3.4.3.

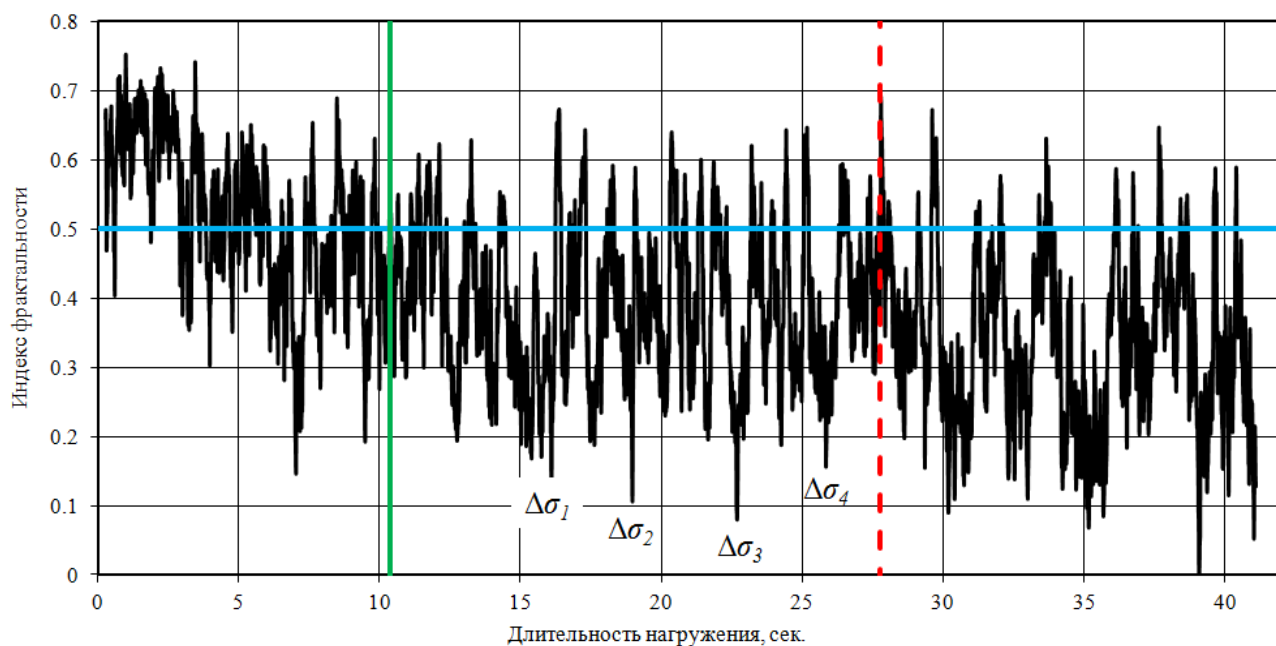
Установлено (рис. 3.4.1), что изменение направления тренда при анализе индекса фрактальности прироста напряжений на участке «точка перехода – точка разрушения» происходит через промежуточную стадию «флэт», характеризующую относительную стабильность системы. При этом индекс фрактальности, оценивающий прирост деформаций, в среднем, находится в состоянии «флэт» с переходами в состояние «тренд» в критических точках кривой деформирования (рис. 3.4.3).

Наиболее выраженное критическое состояние образца по деформативным характеристикам проявляется через 22,87 сек. от начала нагружения (точка $\Delta\epsilon_1$), что соответствует 86% от предела прочности и 83% от максимальных деформаций при сжатии.

Анализ индекса фрактальности прироста напряжений позволил выявить на исследуемом участке несколько критических уровней (точки $\Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_4$), числовые характеристики которых приведены в табл. 3.4.1. Наименьший уровень индекса фрактальности из четырех выделенных соответствует 22,68 сек. от начала деформирования и близок к критическому, определенному из анализа деформативных характеристик : ~89% от предела прочности и ~82% от максимальных деформаций при сжатии.

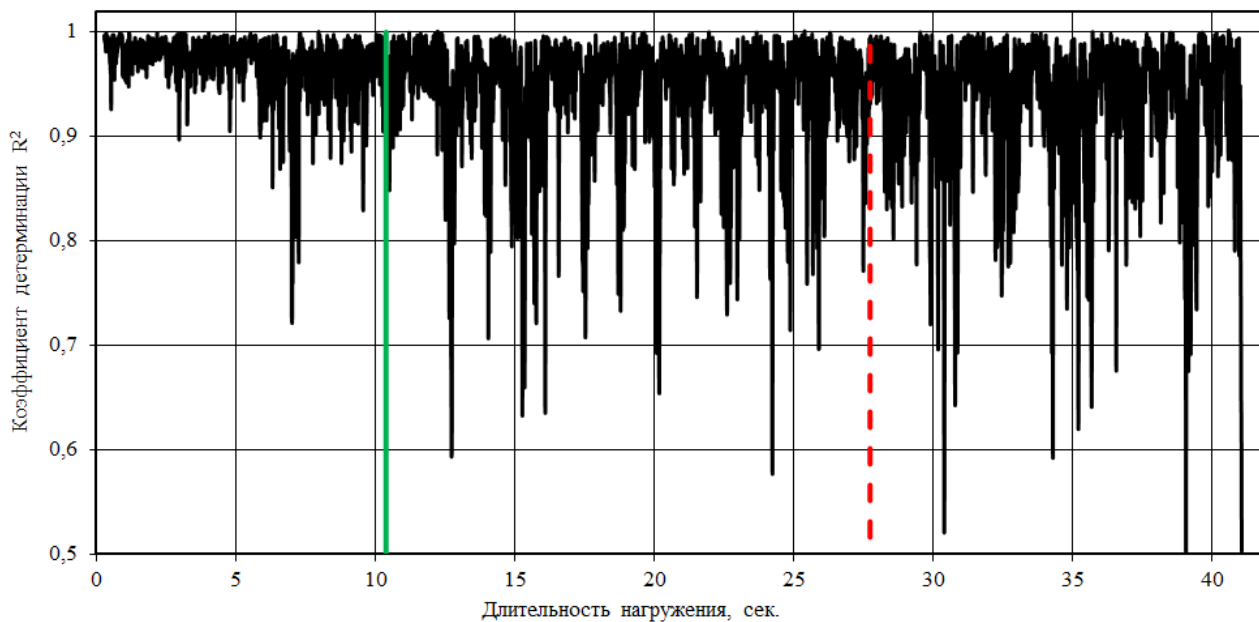
Таблица 3.4.1

Маркировка «критических» точек на рис. 3.4.1	Время достижения уровня «критической» точки, сек.	Напряжение при сжатии		Деформация при сжатии	
		МПа	% от предела прочности	мм/м	% от максимальной деформации
$\Delta\sigma_1$	16,10	26,72	59,47	0,962	57,96
$\Delta\sigma_2$	18,98	34,01	75,70	1,149	68,48
$\Delta\sigma_3$	22,68	38,96	88,96	1,359	81,73
$\Delta\sigma_4$	25,84	42,80	95,27	1,543	92,89



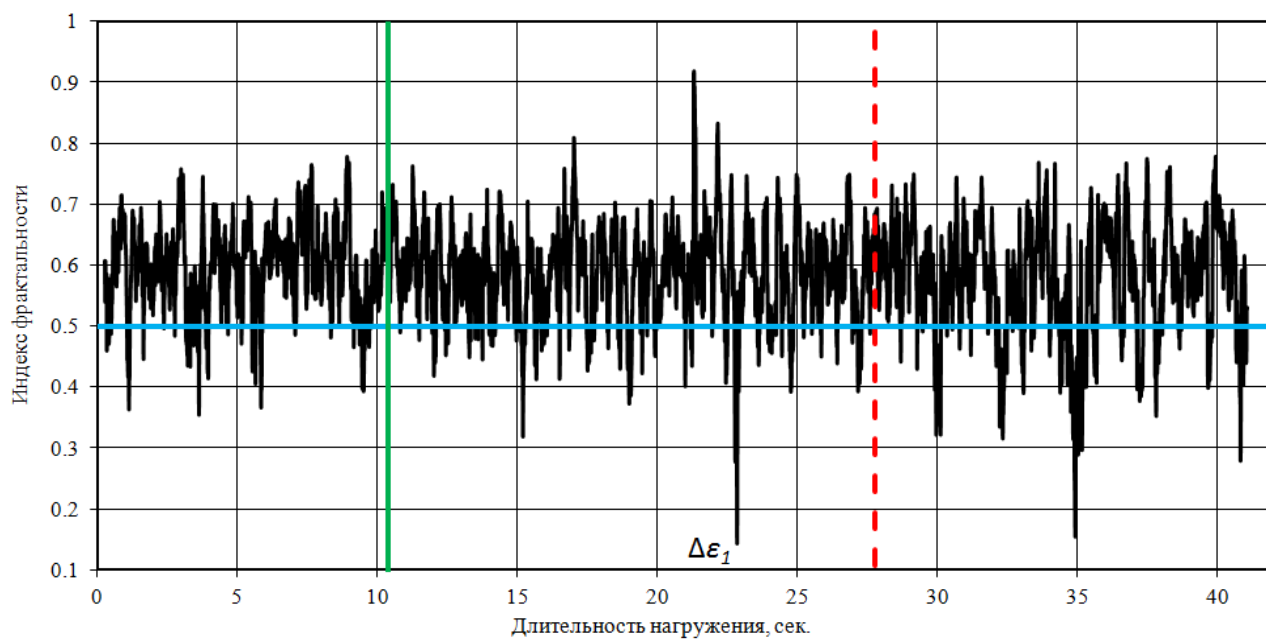
— индекс фрактальности (прирост напряжений при сжатии) - - момент разрушения — точка перехода

Рис. 3.4.1. Изменение индекса фрактальности прироста напряжений при смещении анализируемого временного интервала (вертикальная штриховая линия – время разрушения образца; вертикальная сплошная линия – точка перехода состояния образца в промежуточное состояние между «флэтом» и «трендом»; горизонтальная линия – $\mu = 0,5$)



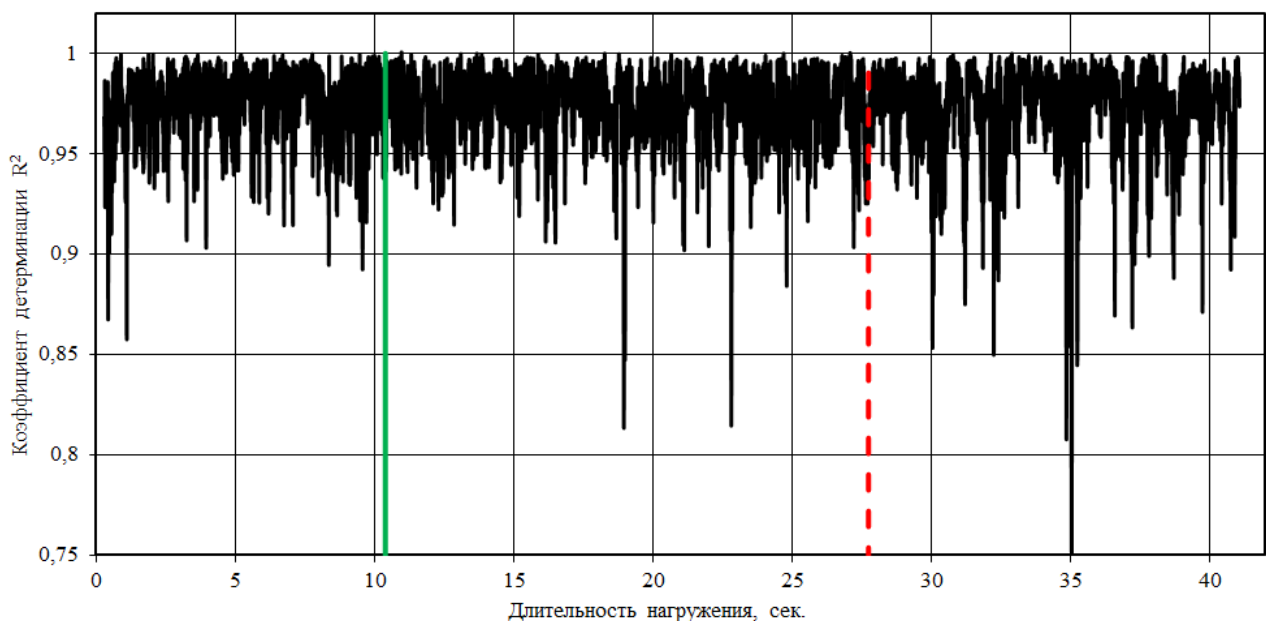
- - момент разрушения — точка перехода

Рис. 3.4.2. Изменение коэффициента детерминации уравнений регрессии, используемых для определения индекса фрактальности прироста напряжений (рис. 3.4.1), при смещении анализируемого временного интервала



— Индекс фрактальности (прирост деформаций при сжатии) - - момент разрушения — точка перехода

Рис. 3.4.3. Изменение индекса фрактальности прироста деформаций при смещении анализируемого временного интервала (вертикальная штриховая линия – время разрушения образца; вертикальная сплошная линия – точка перехода состояния образца в промежуточное состояние между «флэтом» и «трендом»; горизонтальная линия – $\mu = 0,5$)



— Индекс фрактальности (прирост деформаций при сжатии) - - момент разрушения — точка перехода

Рис. 3.4.4. Изменение коэффициента детерминации уравнений регрессии, используемых для определения индекса фрактальности прироста деформаций (рис. 3.4.2), при смещении анализируемого временного интервала

Несомненно, что смена направления тренда будет отражаться на величине коэффициента детерминации R^2 . Для нахождения «критических» точек на кривой деформирования была проведена оценка изменения коэффициентов детерминации, полученных из регрессионного анализа линейных зависимостей $\log(V_f(\delta)) - \log(\delta)$ как для приращения напряжений, так и деформаций (рис. 3.4.2, 3.4.4). Выявлено, что при анализе R^2 для прироста деформативных характеристик на исследуемом участке наблюдаются два явно выраженных пика в моменты времени 18,97 и 22,83 сек. (рис. 3.4.4). Первый пик практически соответствует положению на временной шкале «критической» точки $\Delta\sigma_2$ (18,98 сек.); второй – положению точки $\Delta\varepsilon_1$ (22,87 сек.).

Из анализа графических зависимостей изменения коэффициента детерминации (рис. 3.4.2) установлено наличие 56 «критических» моментов, соответствующих перераспределению напряжений в исследуемом бетонном образце ($R^2 < 0,8$). Очевидно, что подобные «критические» точки представляют собой точки бифуркации, при достижении которых происходит спонтанное изменение свойств среды, обусловленное сменой диссипативных структур [89].

Согласно определению [117], физический смысл бифуркации таков: точка бифуркации – это точка разветвления путей эволюции открытой нелинейной системы. Точка бифуркации – такой период в развитии системы, когда прежний устойчивый, линейный и предсказуемый путь развития системы становится невозможным, т.е. это точка критической неустойчивости развития, в которой система перестраивается, выбирает один из возможных путей дальнейшего развития, то есть происходит некий фазовый переход [118].

В каждой из данных точек происходит неравновесных фазовый переход, при котором даже небольшие возмущения вызывают гигантский отклик системы, приводящий к качественным изменениям свойств среды. Для установления связи между величинами фрактальной размерности и расположением точек бифуркации нанесем их в виде вертикальных линий на временную ось (рис. 3.4.5).

а)



б)



в)



Рис. 3.4.5. Анализ изменения фрактальной размерности (прирост напряжений при сжатии) с учетом расположения точек бифуркации (вертикальные сплошные линии) в зависимости от длительности нагружения

Для удобства анализа разобьем участок от точки перехода состояния образца из положения «флэт» в положение «тренд» до точки разрушения на 3 равномерных участка (соответственно, а, б и в на рис. 3.4.5). Наглядно видно, что формирование точек бифуркации происходит в начале нисходящих участков кривой изменения фрактальной размерности (прирост напряжений при сжатии) и связано с перестройкой структуры в процессе нагружения. Число подобных «критических» точек и их расположение на кривой деформирования зависит от упруго-прочностных показателей композита, структуры материала, а также наличия в ней дефектов, развитие которых в процессе нагружения оказывает существенное влияние на прочностные показатели элемента конструкции в целом.

Предлагаемая методика позволяет установить количественные показатели процесса разрушения (индекса фрактальности, фрактальной размерности) и определить положение точек бифуркации, что открывает новые возможности для получения ценной информации о протекании процесса разрушения по кривым деформирования.

Использование подходов синергетики позволяет исследовать процессы самоорганизации, устойчивости и разрушения структуры композиционных материалов, формирующихся в диссипативных системах. Процесс разрушения при этом удается связать с определенным числом фазовых переходов, положение которых на временной шкале характеризуется точками бифуркации. Умение количественно определять координаты таких точек является очень важной информативной характеристикой при изучении процессов разрушения композиционных материалов различной природы.

3.5. Выводы по главе 3

1. Выявлено, что использование фрактального анализа для количественной оценки кривых деформирования на основе индекса длины позволяет дать компактный и достаточно простой в реализации способ описания процесса разрушения композиционных строительных материалов.

2. Предложена методика определения индекса фрактальности в качестве локального фрактального показателя кривых деформирования, основанная на методе минимального покрытия. Значение индекса фрактальности позволяет оценить тип («тренд» или «флэт») поведения исследуемого композита в каждой точке кривой нагружения.

3. Доказано, что алгоритм вычисления фрактальной размерности, определяемой с помощью метода наименьшего покрытия, имеет более быстрый выход на степенной асимптотический режим по сравнению с традиционными методами Херста и покрытия квадратами.

4. На основе фрактального анализа предложен подход, позволяющий определять положение точек бифуркации на кривой деформирования, что позволяет получить ценную информацию о разрушении композитов под действием механической нагрузки.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВОВ ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

4.1. Экспериментальные исследования изменения свойств цементных вяжущих в зависимости от вида и содержания минеральных добавок

Современная технология бетонных и растворных смесей предлагает широкое использование разнообразных добавок для направленного изменения его свойств и экономии основных ресурсов [81, 119 – 128]. Наиболее перспективными добавками, позволяющими повысить плотность и прочность, а как следствие, морозостойкость и коррозионную стойкость цементных композитов, являются минеральные добавки, представляющие собой порошки различной минеральной природы, получаемые на основе природных материалов и техногенного сырья [132].

Как правило, минеральные добавки обладают большой удельной поверхностью частиц. Чем выше удельная поверхность, тем больше воды необходимо для достижения требуемой пластичности растворной смеси; отклонение от оптимального водоцементного отношения снижает прочность и морозостойкость цементных композитов, увеличивает пористость, ведет к образованию трещин. Поэтому для снижения водопотребности растворных смесей с применением ультрадисперсных минеральных добавок в их состав вводят поверхностно-активные вещества – пластификаторы, обладающие высокими водоредуцирующими показателями.

На сегодняшний день к одним из наиболее перспективных, обладающих высокими водоредуцирующими показателями, относятся поликарбоксилатные пластификаторы. Основное преимущество поликарбоксилатных пластификаторов заключается в присутствии им двойного эффекте воздействия на цементные системы. Достигается это за счет комбинированного стерического и электростатического эффектов [133].

Главными преимуществами поликарбоксилатов являются: высокий водоредуцирующий эффект, экономия цемента, малая дозировка (0,2÷1 % от массы

цемента). Они являются экологически чистыми продуктами, безвредны для окружающей среды и человека [133].

Разработка эффективных многофункциональных добавок на основе мелко-дисперсных минеральных порошков и поликарбоксилатных пластификаторов, несомненно, является актуальной задачей, решение которой позволит существенно повысить эксплуатационные характеристики цементных композитов при одновременном снижении расхода цемента.

При проведении экспериментальных исследований использовались следующие материалы, основные характеристик которых приведены в главе 2:

- портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б;
- микрокремнезем конденсированный неуплотненный Новокузнецкий МК-85;
- микрокремнезем конденсированный уплотненный Новокузнецкий МКУ-85;
- микрокремнезем неуплотненный Братский МК-85;
- метакраолин.

Для обеспечения необходимых реологических свойств в состав вводился поликарбоксилатный пластификатор для строительных материалов на основе цементных вяжущих – Melflux 1641 F (MF 1641). В качестве контрольного был принят цементный раствор с В/Ц=0.27. Содержание всех видов микрокремнезема составляло 5, 10 и 15 %, метакраолина – 1, 3, 5 % от массы вяжущего, вводимого взамен цемента; содержание суперпластификатора Melflux1641 F составляло 0.4 и 0.8% от массы вяжущего.

Для проведения экспериментального исследования был синтезирован пятифакторный план, содержащий 39 экспериментальных точек (табл. 4.1.1).

По результатам обработки экспериментальных исследований получены коэффициенты полиномиальных уравнений (см. табл. 4.1.2) для каждого вида минеральной добавки:

- микрокремнезем конденсированный неуплотненный Новокузнецкий МК-85 (МК 1) –

$$y_1 = b_0 + b_1 \times X_1 + b_5 \times X_5 + b_{15} \times X_1 \times X_5 + b_{11} \times X_1^2 + b_{55} \times X_5^2 + \quad (4.1.1) \\ + b_{115} \times X_1^2 \times X_5 + b_{155} \times X_1 \times X_5^2 + b_{1155} \times X_1^2 \times X_5^2;$$

- микрокремнезем конденсированный уплотненный Новокузнецкий МКУ-85 (МК 2) –

$$y_2 = b_0 + b_2 \times X_2 + b_5 \times X_5 + b_{25} \times X_2 \times X_5 + b_{22} \times X_2^2 + b_{55} \times X_5^2 + \quad (4.1.2)$$

$$+ b_{225} \times X_2^2 \times X_5 + b_{255} \times X_2 \times X_5^2 + b_{2255} \times X_2^2 \times X_5^2;$$

- микрокремнезем неуплотненный Братский МК-85 (МК 3) –

$$y_3 = b_0 + b_3 \times X_3 + b_5 \times X_5 + b_{35} \times X_3 \times X_5 + b_{33} \times X_3^2 + b_{55} \times X_5^2 + \quad (4.1.3)$$

$$+ b_{335} \times X_3^2 \times X_5 + b_{355} \times X_3 \times X_5^2 + b_{3355} \times X_3^2 \times X_5^2;$$

- метакаолин (ВМК) –

$$y_4 = b_0 + b_4 \times X_4 + b_5 \times X_5 + b_{45} \times X_4 \times X_5 + b_{44} \times X_4^2 + b_{55} \times X_5^2 + \quad (4.1.4)$$

$$+ b_{445} \times X_4^2 \times X_5 + b_{455} \times X_4 \times X_5^2 + b_{4455} \times X_4^2 \times X_5^2,$$

где X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и X_5 – содержание, соответственно, минеральных добавок МК1, МК2, МК3, ВМК и пластификатора Melflux 1641 F, в % от массы вяжущего.

Нормальная густота определяет водопотребность вяжущего и является важнейшей характеристикой цементных композитов. Введение в состав цементных композиций МД, обладающих достаточно высокой удельной поверхностью, приводит к значительному повышению водопотребности (рис. 4.1.1), что наиболее ярко проявляется для составов, содержащих Новокузнецкий уплотненный или Братский микрокремнеземы. При условии обеспечения равноподвижности исследуемых составов, В/Ц отношение для композитов с максимальным (15% от массы вяжущего) содержанием данных добавок без пластификатора достигает, соответственно, 34 и 39%. Введение эффективного поликарбоксилатного пластификатора Melflux 1641 F в количестве 0,4÷0,8% от массы вяжущего позволяет снизить водопотребность наполненных МД составов на 40 % по отношению к составам без МД.

Анализ изменения нормальной густоты цементного теста в присутствии МД показал, что введение до 10 % Новокузнецкого неуплотненного микрокремнезема при содержании пластификатора от 0.3 до 0.7% от массы вяжущего не приводит к повышению водопотребности (рис. 4.1.1, а). Для составов с другими видами исследуемых МД наибольшая водопотребность для получения

равноподвижных систем зафиксирована при их максимальном содержании (рис. 4.1.1).

Таблица 4.1.1

План экспериментальных исследований в натуральных величинах

№ состава	Содержание минеральных добавок, % от массы вяжущего				Суперпластификатор Melflux 1641 F (X_5), % от массы вяжущего
	МК 1 (X_1)	МК 2 (X_2)	МК 3 (X_3)	ВМК (X_4)	
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0,4
3	0	0	0	0	0,8
4	5	0	0	0	0
5	10	0	0	0	0
6	15	0	0	0	0
7	5	0	0	0	0,4
8	10	0	0	0	0,4
9	15	0	0	0	0,4
10	5	0	0	0	0,8
11	10	0	0	0	0,8
12	15	0	0	0	0,8
13	0	5	0	0	0
14	0	10	0	0	0
15	0	15	0	0	0
16	0	5	0	0	0,4
17	0	10	0	0	0,4
18	0	15	0	0	0,4
19	0	5	0	0	0,8
20	0	10	0	0	0,8
21	0	15	0	0	0,8
22	0	0	5	0	0
23	0	0	10	0	0
24	0	0	15	0	0
25	0	0	5	0	0,4
26	0	0	10	0	0,4
27	0	0	15	0	0,4
28	0	0	5	0	0,8
29	0	0	10	0	0,8
30	0	0	15	0	0,8
31	0	0	0	5	0
32	0	0	0	10	0
33	0	0	0	15	0
34	0	0	0	5	0,4
35	0	0	0	10	0,4
36	0	0	0	15	0,4
37	0	0	0	5	0,8
38	0	0	0	10	0,8
39	0	0	0	15	0,8

Таблица 4.1.2

Значения коэффициентов полиномиальных уравнений (4.1.1) – (4.1.4)

Коэффициенты уравнений (4.1.1) – (4.1.4)	Вид минеральной добавки			
	МК 1(X_1)	МК 2(X_2)	МК 3(X_3)	ВМК (X_4)
Нормальная густота, %				
b_0	26,73			
$b_1 - b_4$	0,340	0,340	0,547	-0,550
b_5	-21,47			
$b_{15} - b_{45}$	-2,026	7,932	-0,808	15,643
$b_{11} - b_{44}$	-0,012	0,006	0,022	0,163
b_{55}	20,32			
$b_{115} - b_{445}$	0,105	-0,449	0,063	-2,469
$b_{155} - b_{455}$	2,119	-10,520	1,179	-18,747
$b_{1155} - b_{4455}$	-0,103	0,592	-0,138	2,939
Плотность (7 суток), г/см ³				
b_0	2,163			
$b_1 - b_4$	-0,0252	-0,0348	-0,0195	-0,0122
b_5	0,0081			
$b_{15} - b_{45}$	0,1107	0,0782	0,0364	0,0885
$b_{11} - b_{44}$	0,00081	0,00119	-0,00008	0,00092
b_{55}	0,03194			
$b_{115} - b_{445}$	-0,0047	-0,0052	-0,0022	-0,0082
$b_{155} - b_{455}$	-0,1075	-0,0561	-0,0541	-0,0729
$b_{1155} - b_{4455}$	0,0042	0,0041	0,0039	0,0010
Предел прочности при сжатии (7 суток), МПа				
b_0	68,22			
$b_1 - b_4$	-3,77	-7,77	-3,50	-4,03
b_5	-17,41			
$b_{15} - b_{45}$	11,79	27,81	8,91	94,51
$b_{11} - b_{44}$	0,125	0,377	0,133	0,919
b_{55}	10,42			
$b_{115} - b_{445}$	-0,166	-1,784	-0,379	-15,68
$b_{155} - b_{455}$	-9,07	-20,61	-4,24	-96,43
$b_{1155} - b_{4455}$	-0,0072	1,365	0,098	15,54
Плотность (28 суток), г/см ³				
b_0	2,181			
$b_1 - b_4$	-0,0184	-0,0371	-0,0246	-0,0056
b_5	-0,040			
$b_{15} - b_{45}$	0,172	0,083	0,038	0,176
$b_{11} - b_{44}$	0,0002	0,0012	0,0003	-0,0015
b_{55}	0,1031			
$b_{115} - b_{445}$	-0,0081	-0,0047	-0,0023	-0,0229
$b_{155} - b_{455}$	-0,195	-0,066	-0,044	-0,222
$b_{1155} - b_{4455}$	0,0092	0,0037	0,0033	0,0282

Предел прочности при сжатии (28 суток), МПа				
b_0	87,10			
$b_1 - b_4$	-6,22	-9,91	-5,78	-0,71
b_5	-52,02			
$b_{15} - b_{45}$	31,61	29,55	10,33	68,77
$b_{11} - b_{44}$	0,264	0,449	0,250	-0,267
b_{55}	50,67			
$b_{115} - b_{445}$	-1,356	-1,395	-0,492	-8,929
$b_{155} - b_{455}$	-32,23	-19,89	-5,42	-79,77
$b_{1155} - b_{4455}$	1,369	0,752	0,171	10,050

Наибольший эффект от введения пластификатора для составов с микрокремнеземом Новокузнецким неуплотненным наблюдается (в зависимости от содержания добавки) в интервале от 0.25 ÷ 0.4 % до 0.65 ÷ 0.75 % от массы вяжущего (рис. 4.1.1(а), 4.1.2 (а)). В случае использования уплотненного микрокремнезема этого же производителя добиться необходимой реологии смеси при содержании добавки более 8 % возможно при введении не менее 0.5 % пластификатора (рис. 4.1.1, б). Несмотря на высокие абсолютные значения водопотребности для составов с Братским микрокремнеземом, обладающим значительной удельной поверхностью, введение суперпластификатора позволяет получить хороший водоредуцирующий эффект (рис. 4.1.1(в), 4.1.2 (б)). Введение пластификатора в системы, содержащие метакраин, также приводит к значительному уменьшению водопотребности (рис. 4.1.1, г).

Как следствие, повышенная водопотребность составов без пластификаторов с высоким содержанием МД ведет к падению плотности и предела прочности цементного камня (рис. 4.1.3). Основными механизмами повышения прочности наполненных цементных систем являются уплотнение структуры цементных материалов, создание условий для сближения частиц, образование контактов между ними и формирование кристаллических контактных зон на поверхности частиц, повышающих прочность структуры [132].

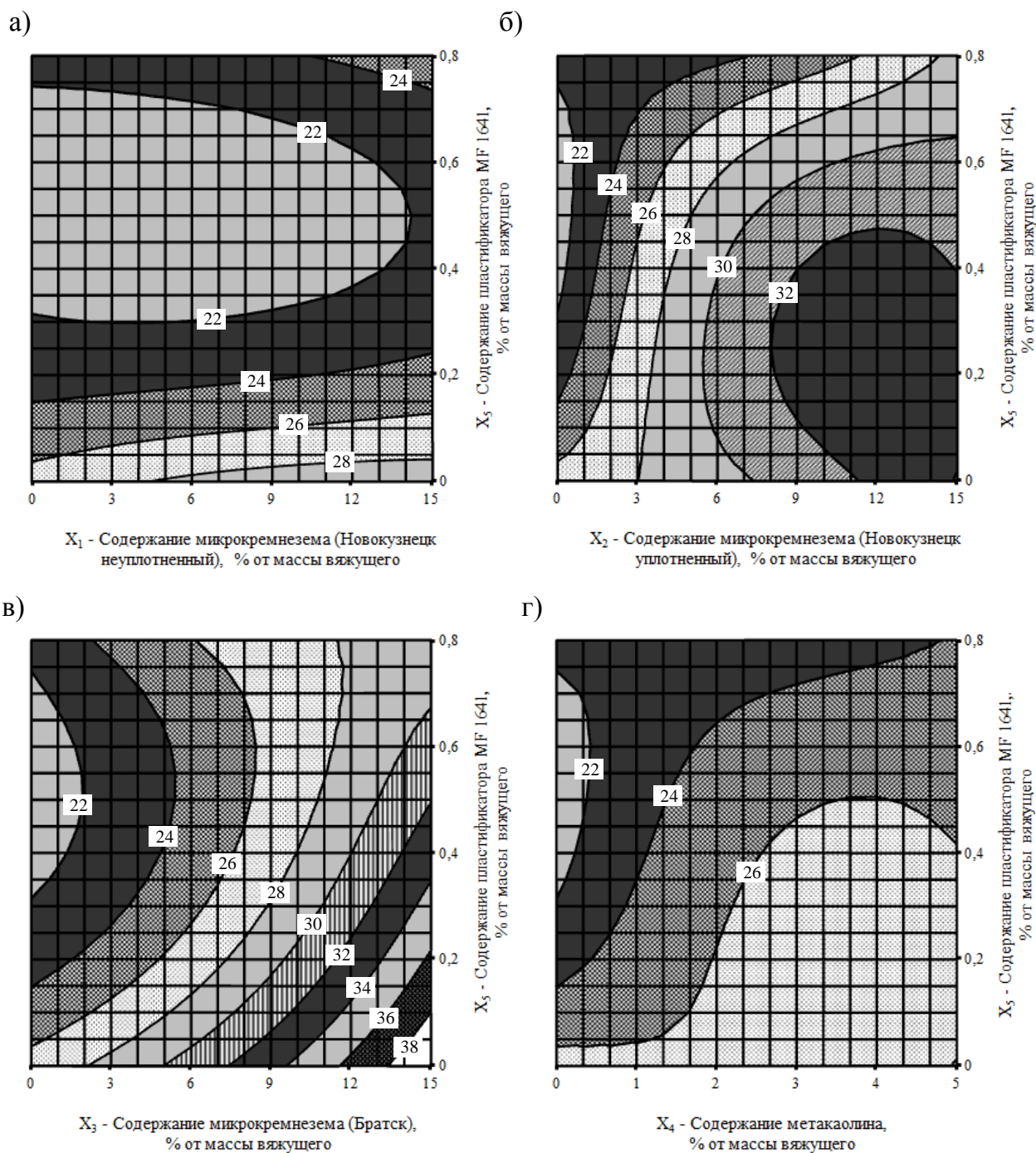


Рис. 4.1.1. Изолинии изменения нормальной плотности (%) цементных композитов с минеральными добавками (а – микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный; б – микрокремнезем Новокузнецкий уплотненный; в – микрокремнезем Братский; г – метакаолин)

Оптимальные составы по прочностным показателям (предел прочности при сжатии больше 80 МПа) получены при введении от 6 до 15% микрокремнезема Новокузнецкого неуплотненного и содержании пластификатора $0.4 \div 0.6\%$ от массы вяжущего (рис. 4.1.3, а). Использование в качестве минеральных до-

бавок Новокузнецкого уплотненного (рис. 4.1.3, б) и Братского (рис. 4.1.3, в) микрокремнеземов не позволило в исследуемых диапазонах получить составы, не уступающие контрольному немодифицированному по прочности. Наилучший результат получен для композитов с содержанием метакаолина $2 \div 4.5\%$ и пластификатора – $0.2 \div 0.6\%$ от массы вяжущего. Для данного вида минеральной добавки предел прочности при сжатии в зоне оптимума превышает 90 МПа (рис. 4.1.3, г).

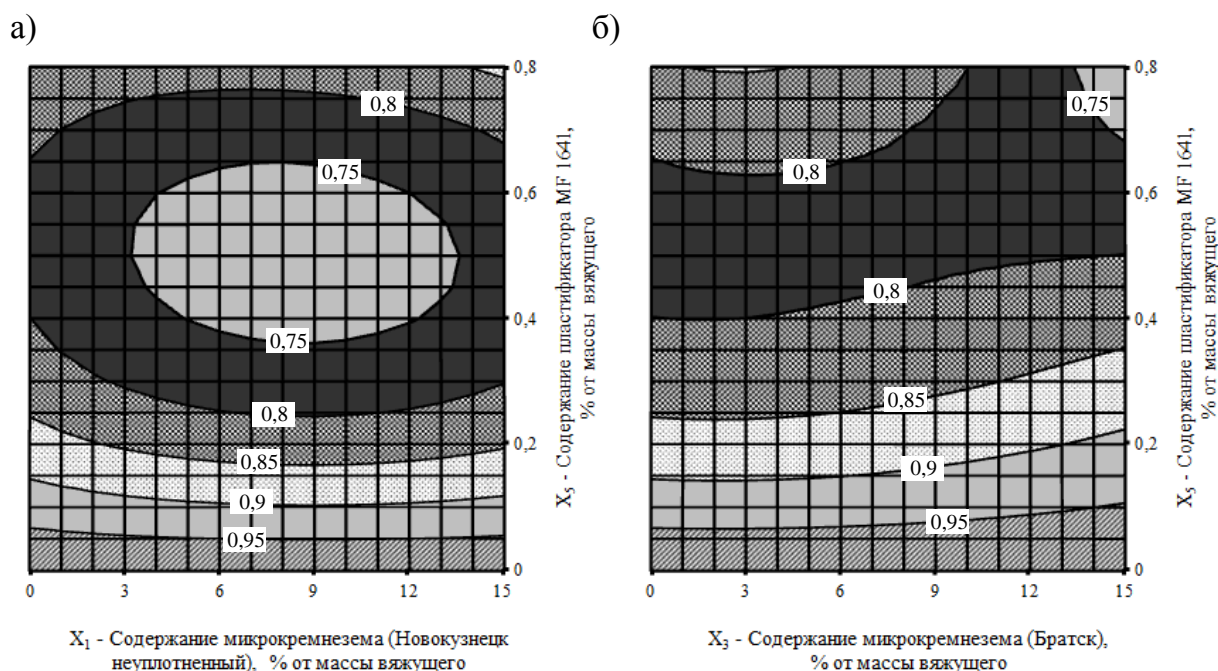
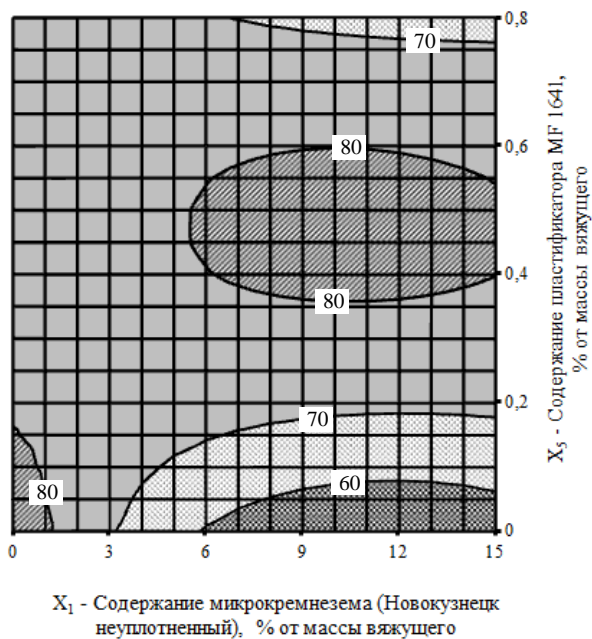


Рис. 4.1.2. Изолинии изменения относительной нормальной густоты (эффект от введения пластификаторов) цементных композитов с минеральными добавками (а – микрокремнезем Новокузнецкий уплотненный; б – микрокремнезем Братский)

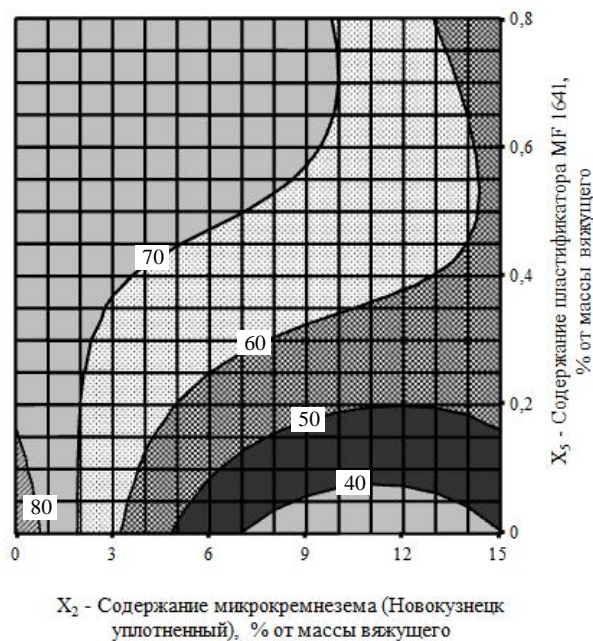
Позитивное влияние пластификаторов на растворную смесь и физико-механические характеристики растворов реализуется посредством нескольких механизмов:

- существенного повышения подвижности растворной смеси, улучшения удобоукладываемости при повышении плотности, гомогенности и снижении дефектности структуры раствора;
- водоредуцирования растворной смеси, снижения общей пористости при значительном повышении прочности.

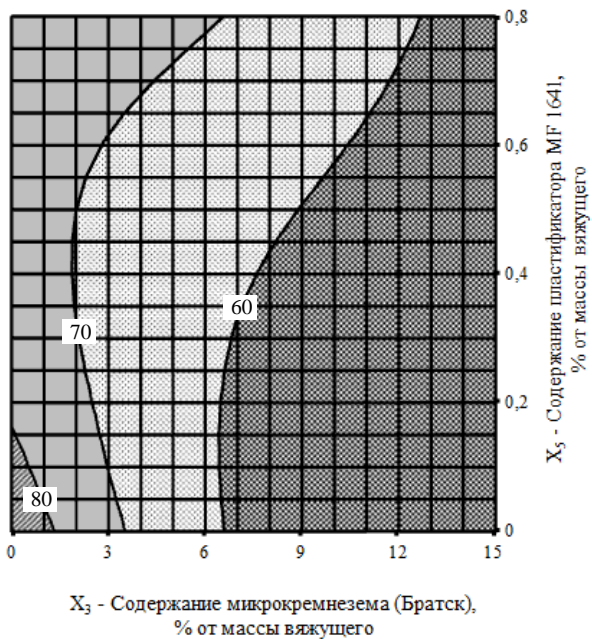
а)



б)



в)



г)

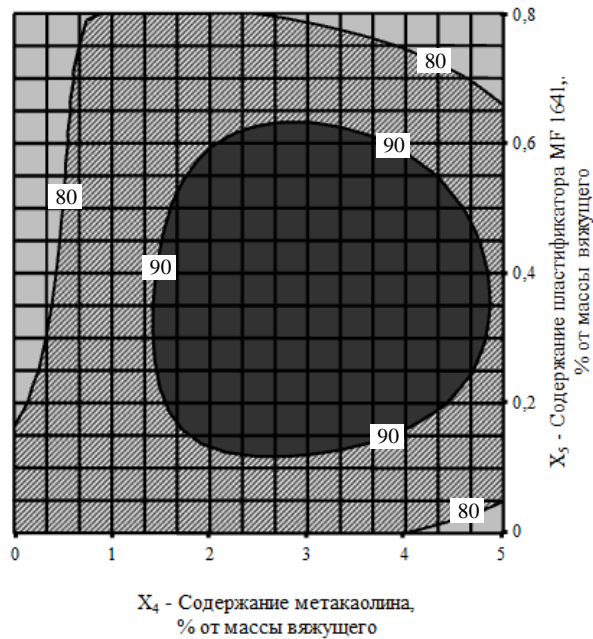


Рис. 4.1.3. Изолинии изменения предела прочности при сжатии (МПа, 28 суток) цементных композитов с минеральными добавками (а – микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный; б – микрокремнезем Новокузнецкий уплотненный; в – микрокремнезем Братский; г – метакАОлин)

Использование минеральных модификаторов на основе микрокремнезема и метакАОлина включает в работу помимо суперпластификации дополнительные механизмы:

– химическое превращение в низкоосновные гидросиликаты кальция механически слабой гидратной фазы портландцемента;

– улучшение дифференциальной пористости цементного камня с ее приближением к одноранговой тонкодисперсной структуре [134].

Из опыта использования поликарбоксилатных пластификаторов известно, что введение их в состав цементных композитов приводит к значительному замедлению процессов гидратации. Как показали проведенные исследования, введение минеральных наполнителей способно нивелировать данный недостаток, позволяя получать в зонах оптимума композиции с требуемой реологией, высокой прочностью и низкой проницаемостью.

Достижение быстрого набора прочности особенно актуально для составов сухих строительных смесей. По результатам экспериментальных исследований был проведен анализ доли предела прочности при сжатии в возрасте 7 суток по отношению к марочной прочности. Установлено, что ряд составов с Братским микрокремнеземом и метакаолином достигают 98% проектной прочности уже к 7 суткам твердения (рис. 4.1.4). Для композитов с 2 видами Новокузнецкого микрокремнезема максимальные значения данной характеристики составляют, соответственно, для неуплотненной и уплотненной минеральных добавок 86 и 93%.

Комплексный анализ влияния минеральных добавок на упруго-прочностные характеристики цементных композитов показал, что оптимальное содержание, позволяющее получить достаточно высокие эксплуатационные характеристики для составов с МК2 и МК3 составляет 1 ÷ 6%, для составов с МК1 – 6 ÷ 15%, для составов с ВМК – 2 ÷ 4% от массы вяжущего. Использование минеральных добавок в вышеуказанных интервалах позволяет существенно снизить расход суперпластификаторов, необходимых для компенсации загущающего эффекта, появляющегося при введении тонкодисперсных добавок.

По результатам проведенных исследований установлено, что введение микрокремнезема трех исследуемых видов приводит к значительному снижению плотности в возрасте 28 суток твердения – с 2.18 г/см³ до, соответ-

ственно, 1.96, 1.90 и 1.87 г/см³ при 15% содержании МК1, МК2 и МК3 (рис. 4.1.5, а - в).

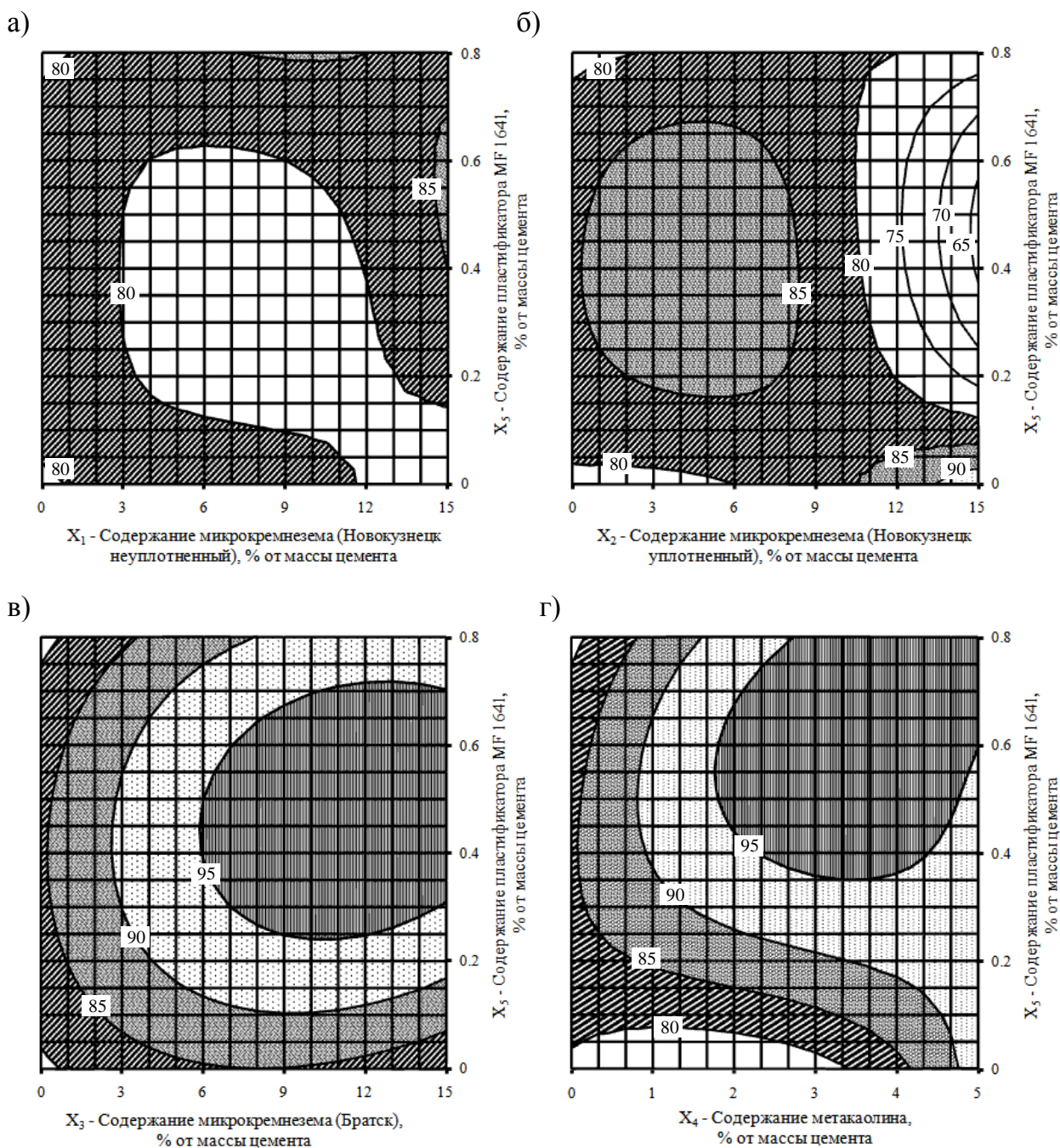
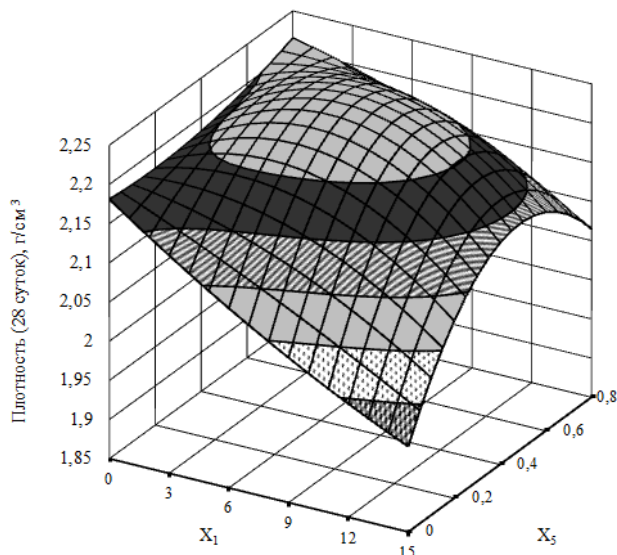


Рис. 4.1.4. Изолинии изменения доли ранней прочности при сжатии (% , 7/28 суток) цементных композитов с минеральными добавками (а – микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный; б – микрокремнезем Новокузнецкий уплотненный; в – микрокремнезем Братский; г – метакаолин)

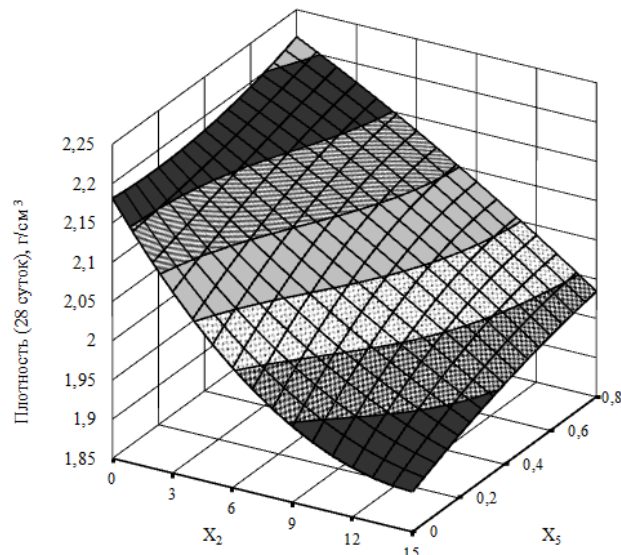
При использовании в качестве минеральной добавки метакаолина зафиксировано снижение плотности лишь до 2,12 г/см³, проявляющееся также при максимальном его содержании (5%). Введение пластификатора Melflux 1641 F

нивелирует данный эффект, причем для составов с МК2 и МК3 наибольшее положительное влияние на плотность проявляется при его использовании в количестве 0.8%, а для МК1 и ВМК – 0.4% от массы вяжущего.

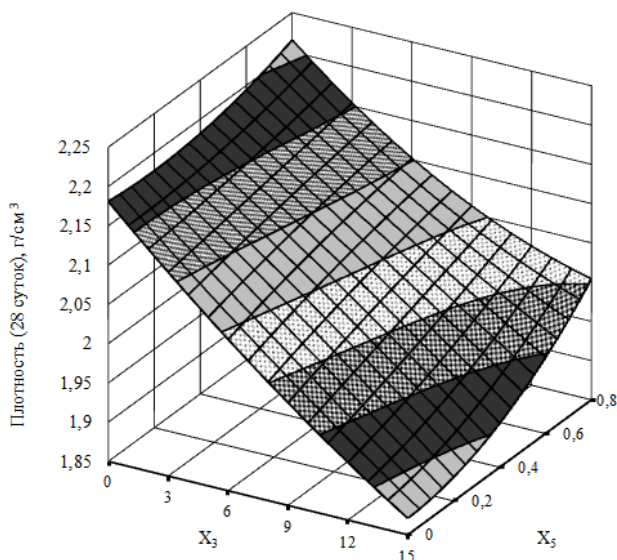
а)



б)



в)



г)

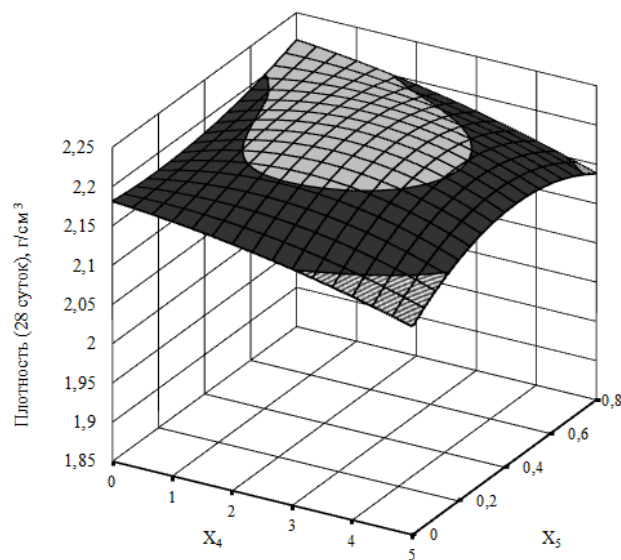


Рис. 4.1.5. Изолинии изменения плотности (г/см^3 , 28 суток) цементных композитов с минеральными добавками в равновесно-влажностном состоянии (а – микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный; б – микрокремнезем Новокузнецкий уплотненный; в – микрокремнезем Братский; г – метакаолин)

Для цементных композитов, модифицированных полифункциональными добавками на основе микрокремнезема Новокузнецкого неуплотненного или метакаолина, выявлены области с более высокой плотностью, превышающей

аналогичный показатель для контрольного состава (рис. 4.1.6). В обоих случаях наилучшие значения достигнуты при содержании пластификатора $0,4 \div 0,55\%$ от массы вяжущего.

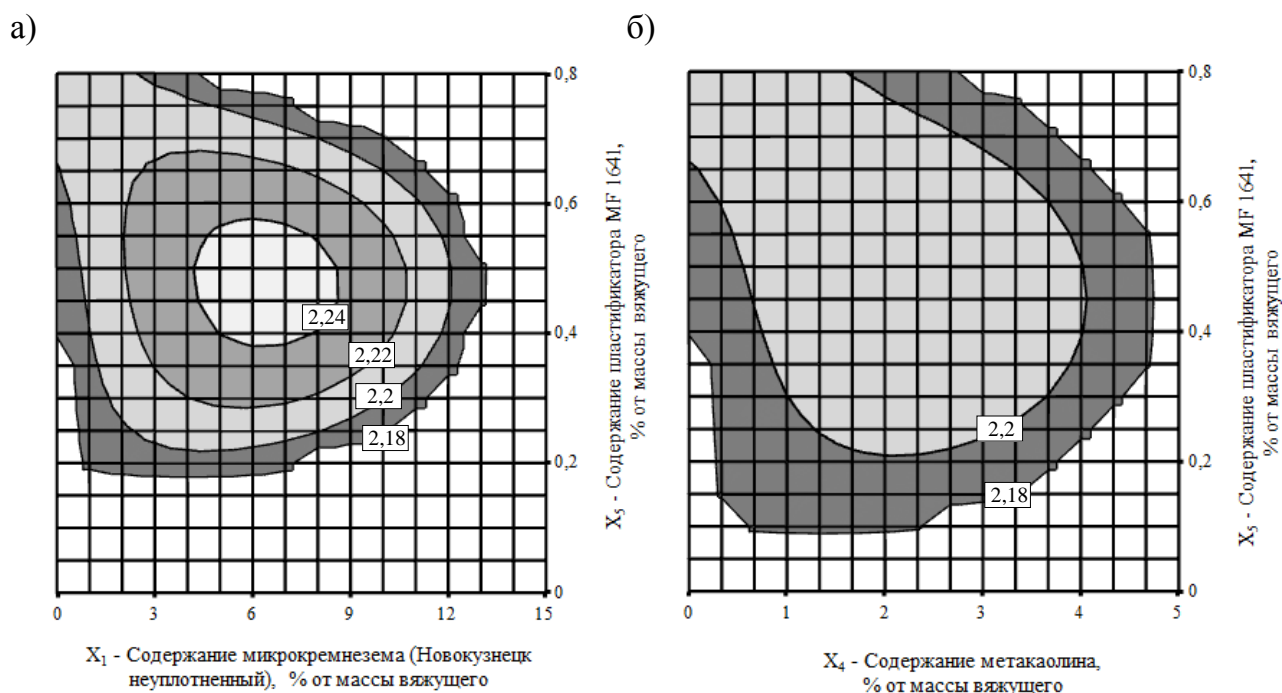


Рис. 4.1.6. Изолинии изменения плотности (г/см^3 , 28 суток) цементных композитов с улучшенными характеристиками в равновесно-влажностном состоянии (а – микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный; б – метакАОлин)

Оптимизация цементных композитов по прочностным показателям позволила выявить, что составы с содержанием $1,2 \div 5\%$ метакАОлина и $0,2 \div 0,6\%$ Melflux 1641 F от массы вяжущего обладают более высоким пределом прочности при сжатии по сравнению с немодифицированным составом (рис. 4.1.7); максимальный прирост прочности достигает 11%.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что ультрадисперсный размер частиц МД обуславливает их высокую водопотребность и загущающую способность цементных растворов. Наиболее рациональным способом повышения эффективности модификаторов цементных композитов на основе минеральных добавок является их применение совместно с суперпластификаторами. Введение в состав минеральных добавок в комплексе с пластификатором Melflux 1641 F существенно влияет на кинетику твердения и подвиж-

ность цементного композита, позволяя получать в зонах оптимума композиции с требуемой реологией, высокой прочностью и низкой проницаемостью.

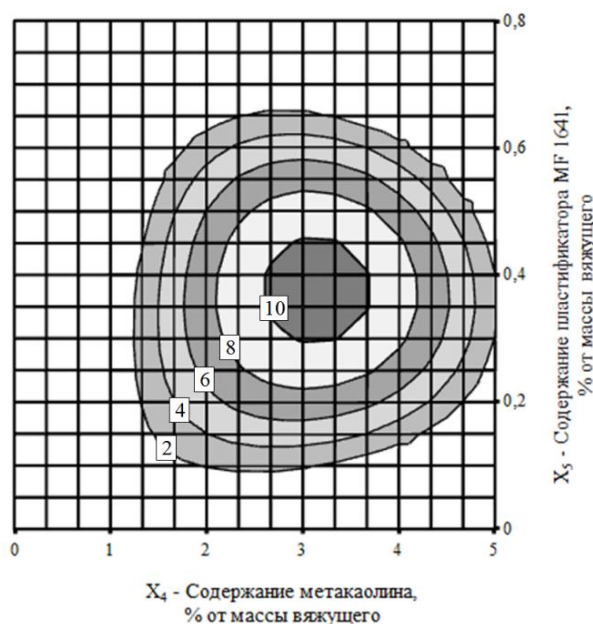


Рис. 4.1.7. Изолинии прироста прочности цементных композитов (% , 28 суток) с метакаолином(по сравнению с контрольным составом)

В результате экспериментальных исследований разработаны полифункциональные модификаторы на основе минеральных добавок и поликарбоксилатного пластификатора Melflux1641 F для ССС. Проведена оптимизация составов, позволившая снизить расход дорогого импортного пластификатора Melflux1641 F при обеспечении необходимого уровня технологических и эксплуатационных характеристик.

4.2. Влияние модифицирующих добавок на характеристики поровой структуры цементных композитов

Строительные растворы и бетоны на основе цементных вяжущих относятся к пористым материалам. Эксплуатационные характеристики подобных композиционных материалов существенно зависят от их поровой структуры. Поэтому изучение характеристик материалов на основе цементных вяжущих должно производиться в тесной связи с анализом их поровой структуры.

Для анализа поровой структуры разработанных составов были проведены экспериментальные исследования кинетики водопоглощения в соответствии с

методикой ГОСТ 12730. Анализ водопоглощения показал (рис. 4.2.1 – 4.2.2), что наибольший прирост массы при экспонировании образцов в воде наблюдается для составов с Братским микрокремнеземом (рис. 4.2.2, а).

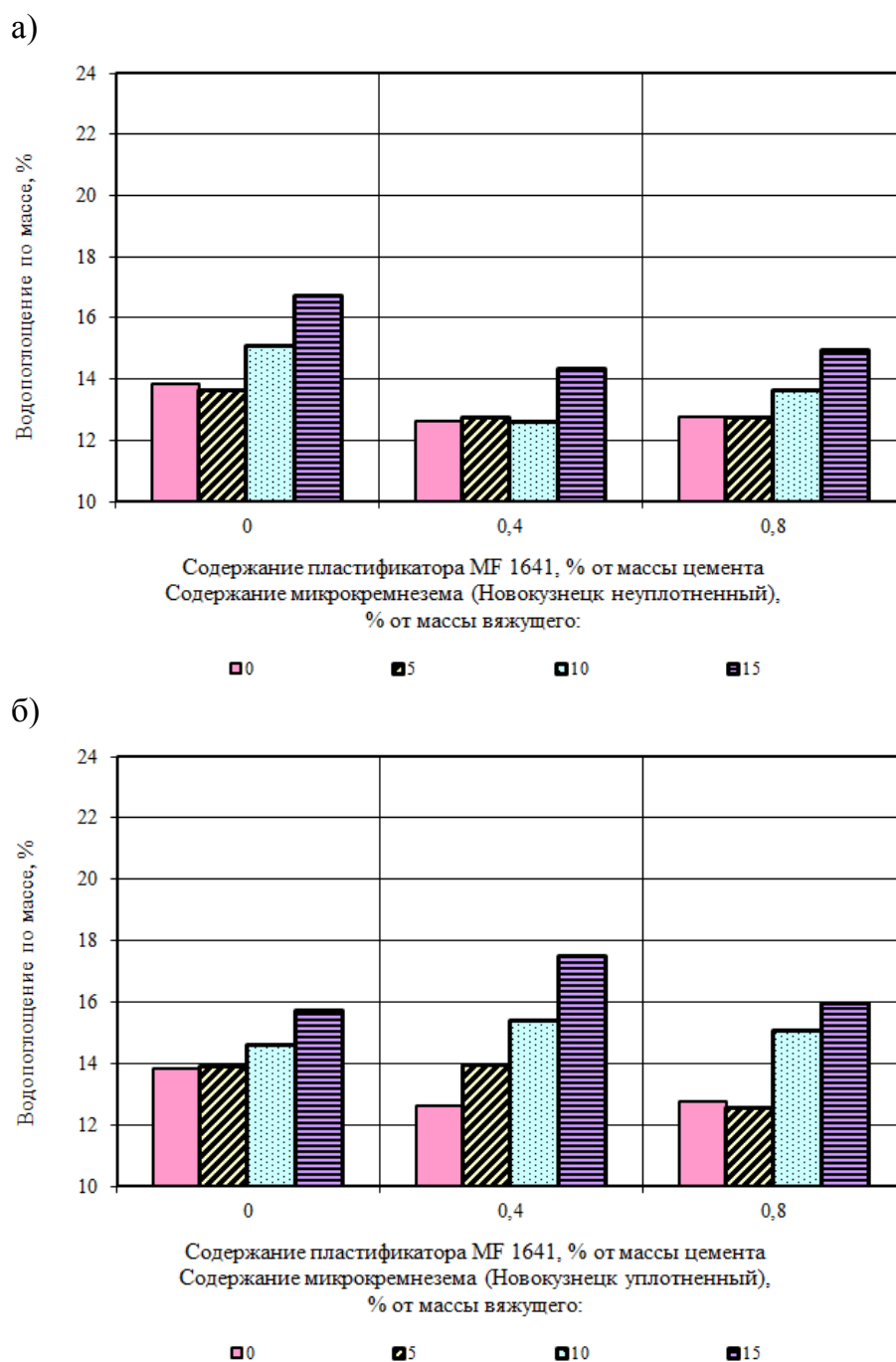
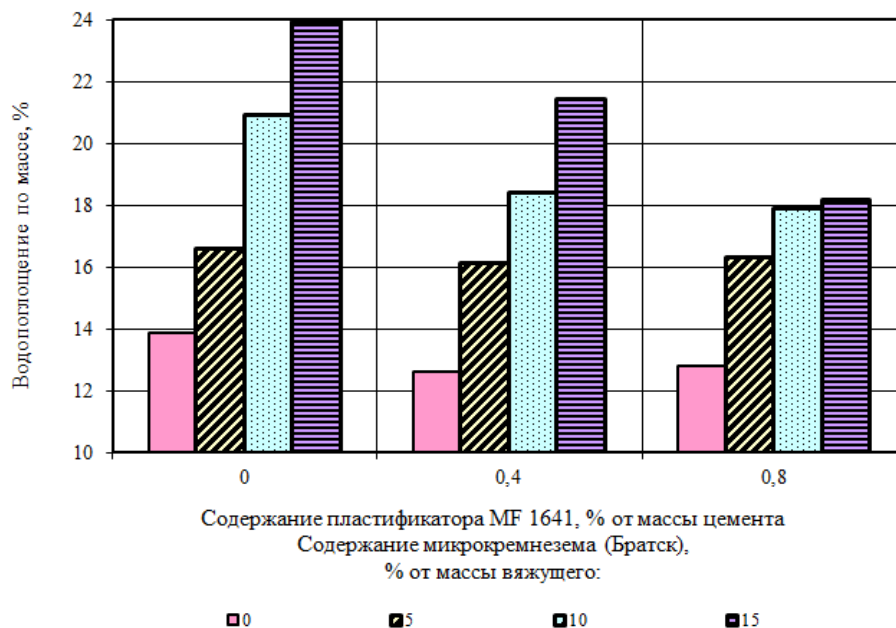


Рис. 4.2.1. Гистограммы изменения водопоглощения по массе цементных композитов с минеральными добавками (а – микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный; б – микрокремнезем Новокузнецкий уплотненный)

Введение в состав композитов пластификатора Melflux 1641 F позволяет существенно улучшить структуру и снизить водопоглощение. Наибольший эффект от пластификатора проявляется для составов с максимальным содержа-

ем данного микрокремнезема. В случае использования микрокремнезема Новокузнецкого уплотненного и неуплотненного в количестве 5 % от массы вяжущего возможно получить составы, водопоглощение по массе которых сопоставимо с контрольными составами (рис. 4.2.1). Повышение содержания микрокремнезема до 10÷15 от массы вяжущего приводит к повышению данной характеристики.

а)



б)

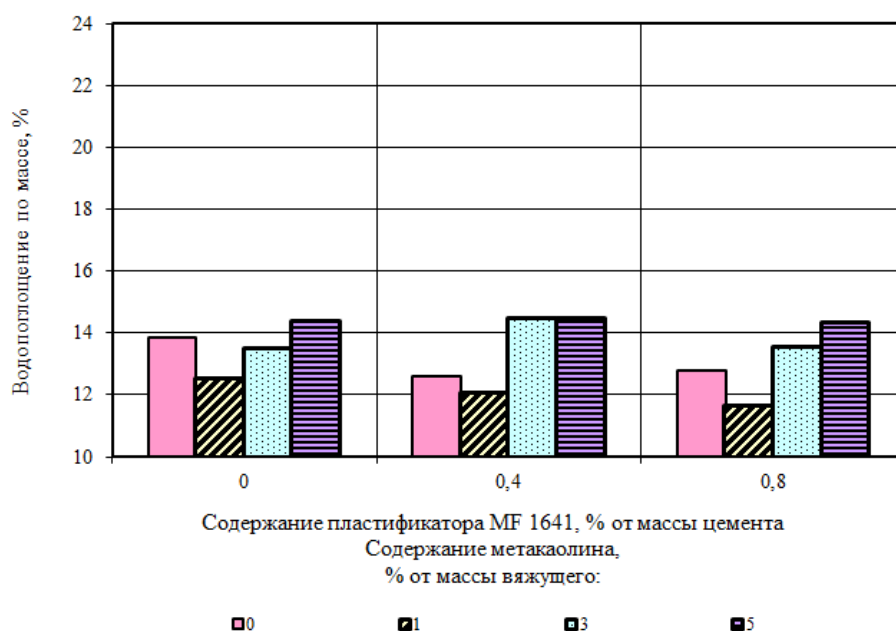


Рис. 4.2.2. Гистограммы изменения водопоглощения по массе цементных композитов с минеральными добавками (а – микрокремнезем Братский; б – метакраолин)

Наиболее плотная структура с наименьшей пористостью зафиксирована для составов с 1%-ным содержанием метакаолина, что, очевидно, связано с гранулометрией ВМК, дополняющей структуру цемента. При введении данного количества ВМК снижение водопоглощения по массе по сравнению с бездобавочными составами наблюдается как для пластифицированных систем, так и для композиций без Melflux 1641 F (рис. 4.2.2, б).

Водопоглощение образцов напрямую связано с плотностью цементных композитов, что подтверждается анализом корреляционных зависимостей, представленных на рис. 4.2.3. Для составов без минеральных добавок, а также с метакаолином и двумя видами Новокузнецкого микрокремнезема (уплотненным и неуплотненным) выявлена зависимость, описываемая одной линейной моделью. Угол наклона прямой, описывающей повышение водопоглощения по массе для цементных композитов, содержащих в качестве минеральной добавки Братский микрокремнезем, при снижении их плотности в сухом состоянии значительно больше (рис. 4.2.3).

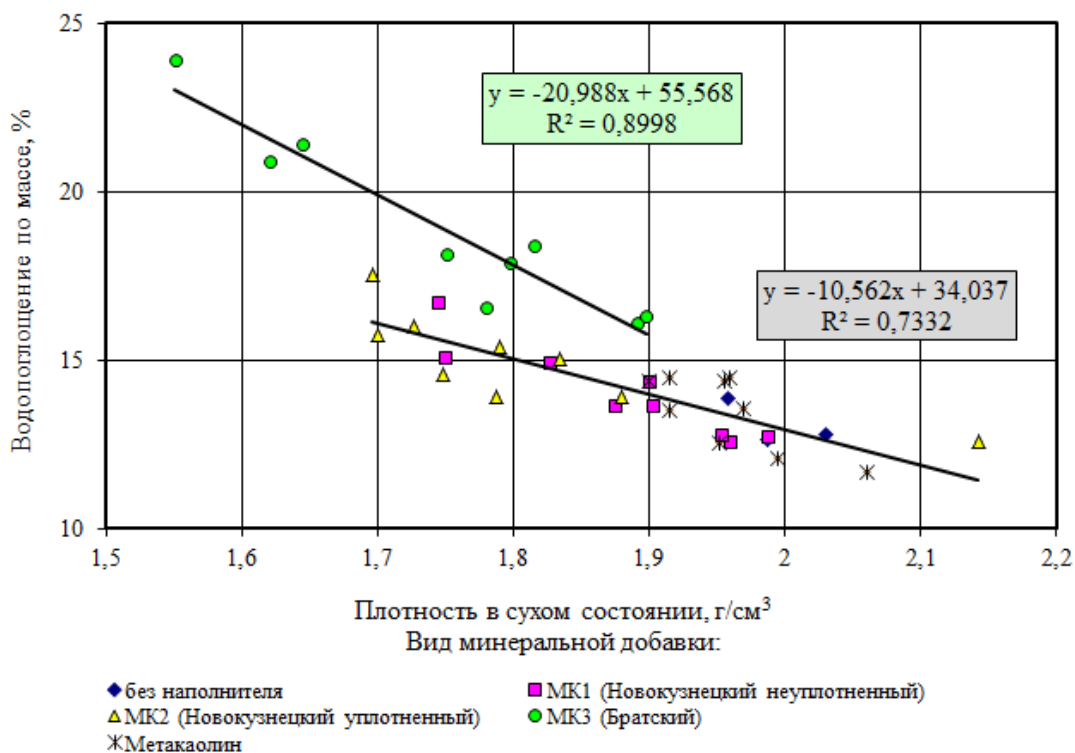


Рис. 4.2.3. Корреляционная зависимость изменения водопоглощения по массе от плотности модифицированных цементных композитов в сухом состоянии

В ходе исследований было выявлено (рис. 4.2.4), что наибольшей пористостью обладают составы, содержащие Братский микрокремнезем; объем открытых капиллярных пор, оказывающий наибольшее влияние на водопоглощение образцов, при максимальном содержании МКЗ без пластифицирующей системы достигает 37% от общего объема порового пространства.

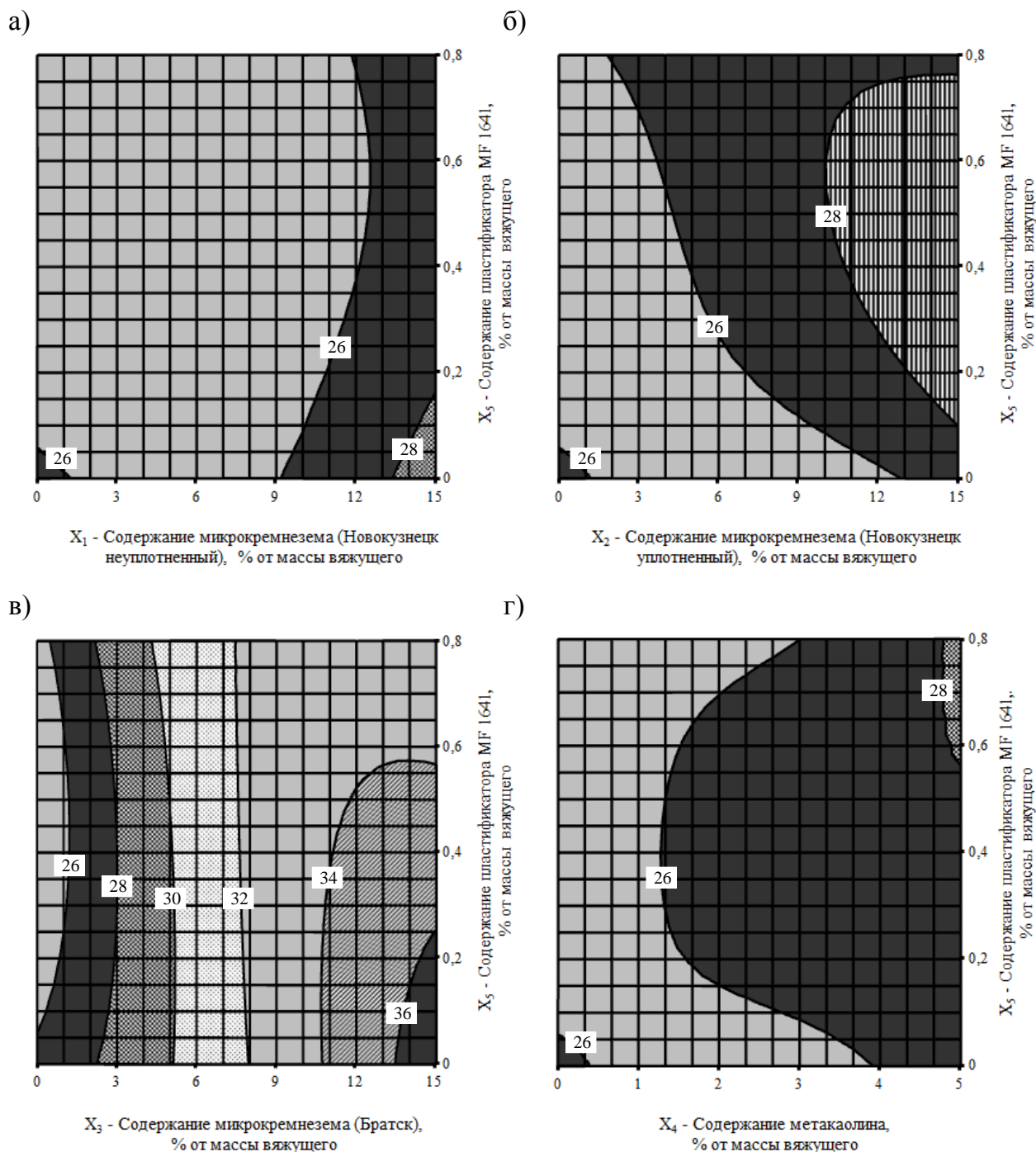


Рис. 4.2.4. Изолинии изменения объема открытых капиллярных пор цементных композитов с минеральными добавками (а – микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный; б – микрокремнезем Новокузнецкий уплотненный; в – микрокремнезем Братский; г – метакаолин)

Для цементных композитов, содержащих до 9% микрокремнезема Новокузнецкого неуплотненного от массы вяжущего, наблюдается снижение объема открытых капиллярных пор по сравнению с контрольным составом (рис. 4.2.4, а) для всего исследуемого диапазона Melflux 1641 F. Установлена возможность увеличения содержания данной минеральной добавки в составе цементного вяжущего до 12% без ухудшения данного показателя при дополнительном введении пластификатора в количестве не менее 0.4%.

При использовании уплотненного микрокремнезема того же производителя наибольшей открытой капиллярной пористостью обладают составы с содержанием МК2 более 10% (рис. 4.2.4, б), причем эффективность от введения пластификатора в данном случае начинает проявляться лишь при максимальном содержании Melflux 1641 F (0.8% от массы вяжущего).

Как показали проведенные исследования, практически все составы с метакаолином не уступают немодифицированному цементному композиту (рис. 4.1.4, г). Введение комплексных добавок на основе метакаолина приводит к снижению открытой капиллярной пористости и среднего размера пор, а также увеличению равномерности распределения пор по объему. Совокупность этих факторов способствует повышению эксплуатационных качеств растворов.

4.3. Анализ кинетики твердения цементных вяжущих, модифицированных полифункциональными добавками

Кинетикой твердения цементного камня называется скорость роста прочности цементных систем и ее изменение во времени. Этот показатель является одним из важнейших свойств строительных материалов гидратационного твердения, определяет технологические свойства раствора, структуру цементного камня, а так же возможность применения смеси в том или ином виде строительных работ [135].

Анализ влияния многокомпонентных добавок на процессы гидратации и твердения цементных вяжущих позволяет расширить научные представления о механизмах действия модификаторов различных классов, выявить наиболее оп-

тимальные их концентрации, существенно варьирующиеся в зависимости от характеристик применяемых цементов.

Основными целями введения модификаторов в цементные системы являются: снижение вязкости цементно-водных суспензий для улучшения технологических свойств бетонных смесей и растворов; изменение структуры сформированного цементного камня и бетона с целью снижения пористости, увеличения их прочности и стойкости к многократным физическим воздействиям; регулирование скорости процессов гидратации цемента и твердения бетона [81].

Определяемые в соответствии с ГОСТ 310.3-76 сроки схватывания цементного теста не дают полного представления о процессах структурообразования цементного камня. Наиболее удобно для исследования кинетики твердения цементных вяжущих использовать конический пластометр. Основные положения используемой методики приведены в главе 2.

При проведении экспериментальных исследований параллельно исследовалось по три образца твердеющего цементного теста (рис. 4.3.1); длительность проводимых исследований составляла около 10 часов. Для построения обобщающей кривой нарастания пластической прочности в процессе твердения использовалась зависимость вида [136]:

$$P_m = P_{m0} + v_1 \cdot T + A \cdot \exp\left(\frac{T - T_k}{T_3}\right), \quad (4.3.1)$$

где P_{m0} – начальная пластическая прочность; v_1 – скорость набора пластической прочности на первоначальном этапе твердения; T – текущее время твердения; A , T_k , T_3 – параметры уравнения, характеризующие скорость набора пластической прочности на втором этапе твердения.

В ходе экспериментальных исследований была изучена кинетика твердения равноподвижных составов цементного теста. Установлено, что минеральные добавки ускоряют структурообразование цементного камня по отношению к контрольному образцу, повышают пластическую прочность на ранних сроках твердения (рис. 4.3.2 – 4.3.3), увеличивая тем самым вязкость тиксотропной системы. Исследуемые МД – метакаолин и микрокремнезем, обладающие высо-

кой пуццолановой активностью, и состоящие, соответственно, из гидроалюмосиликата $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и $SiO_2 \cdot nH_2O$ в аморфном состоянии, приводят к более раннему структурообразованию цементного камня. Наиболее быстрый рост пластической прочности в отсутствие Melflux 1641 F наблюдается для составов с содержанием: 5% МК1; 3% ВМК; 10% МК2 и МК3и от массы вяжущего (рис. 4.3.2 – 4.3.3).

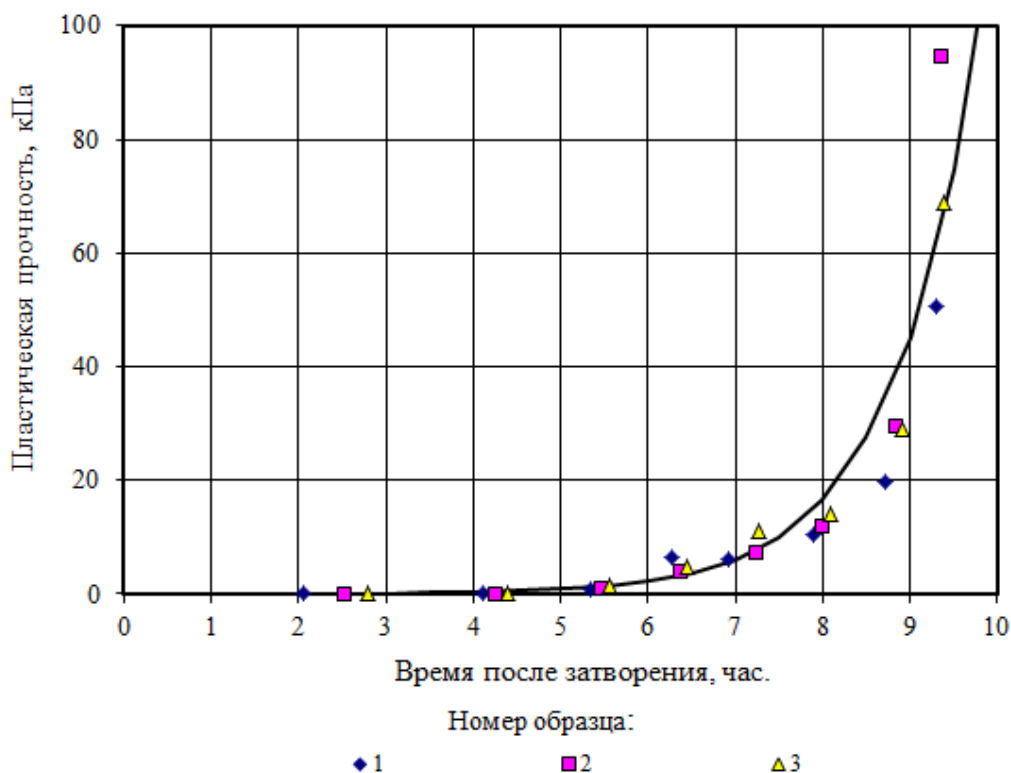
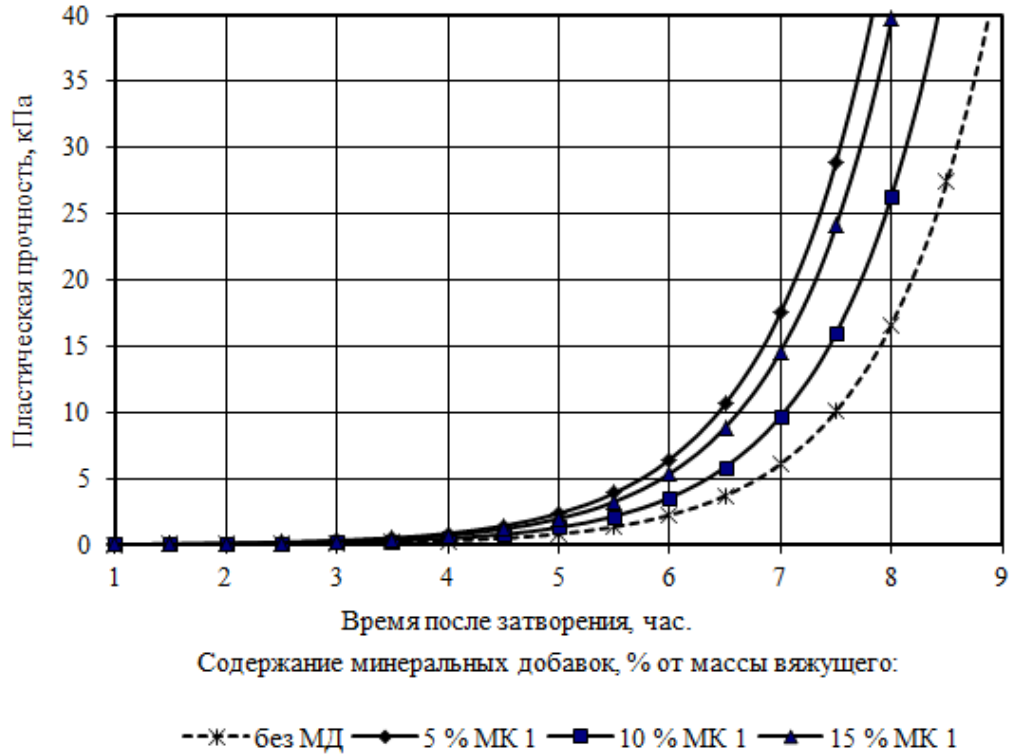


Рис. 4.3.1. Кривая пластической прочности цементного композита (контрольный состав), построенная по уравнению (4.3.1)

Известно [30], что введение поликарбоксилатных пластификаторов приводит к замедлению гидратации цемента. Анализ кривых пластической прочности цементных композитов без минеральных добавок свидетельствует о существенном замедлении скорости твердения с увеличением содержания пластификатора (рис. 4.3.4). Например, достижение пластической прочности 10 кПа при введении 0.8% Melflux 1641 F от массы вяжущего будет достигнуто на 1,5 часа медленнее, чем для контрольного состава.

а)



б)

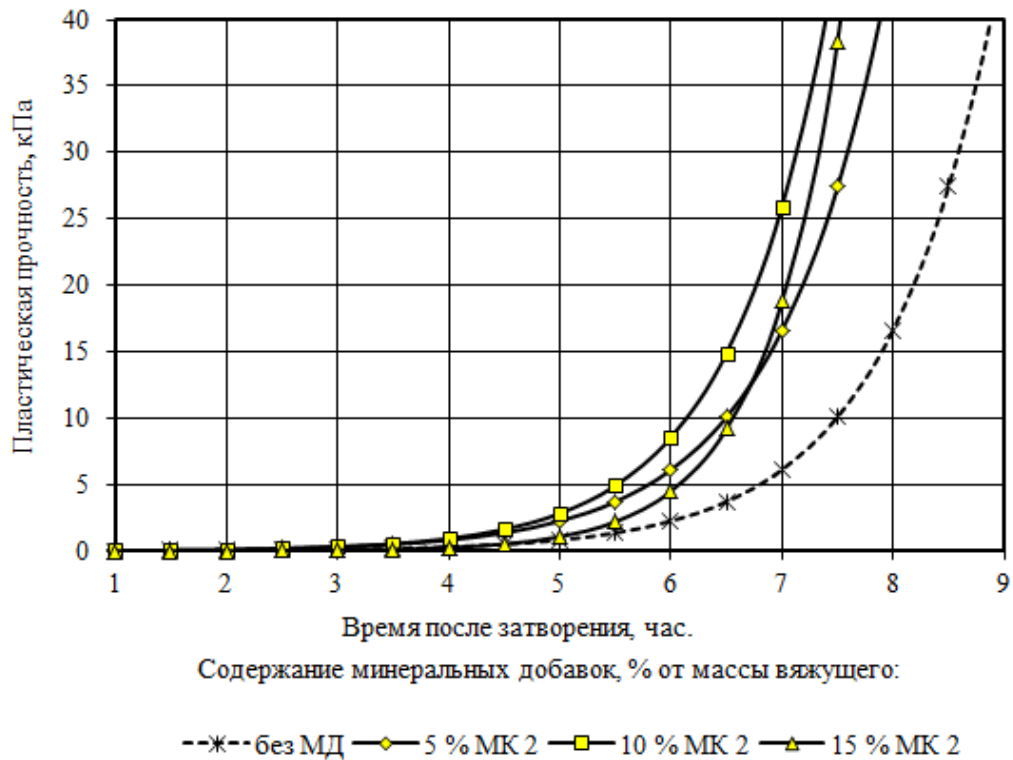
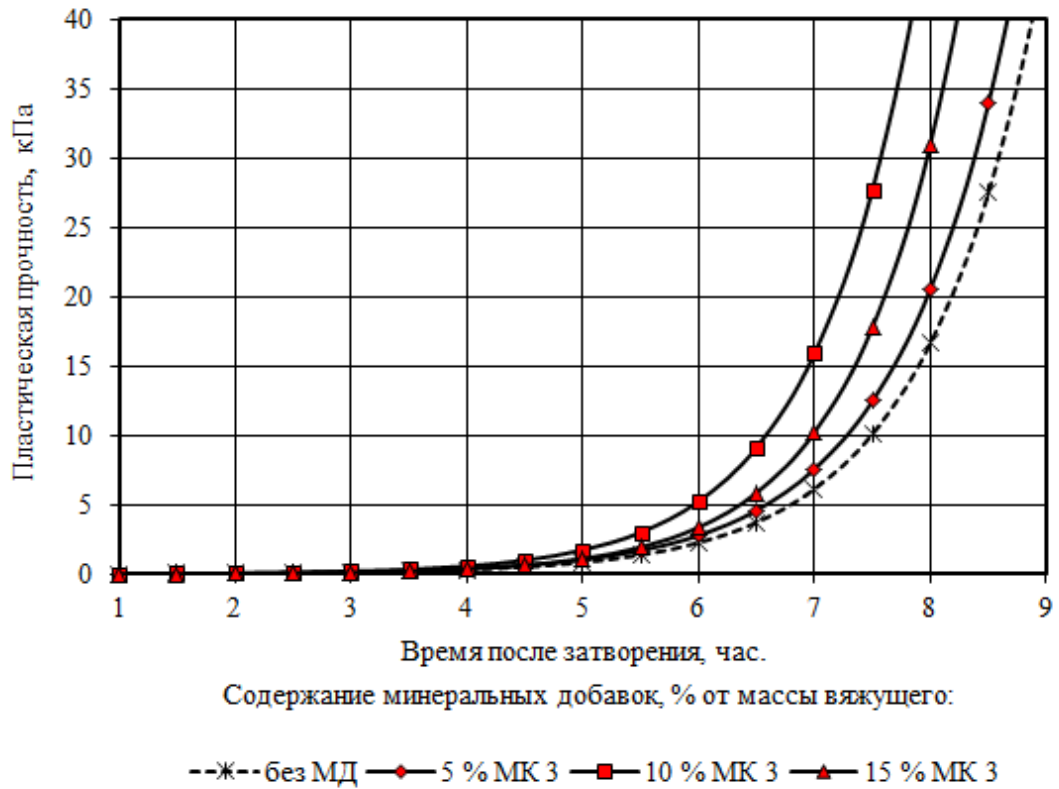


Рис. 4.3.2. Кривые пластической прочности цементных композитов с минеральными добавками (без пластификатора):
 а – микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный;
 б – микрокремнезем Новокузнецкий уплотненный

а)



б)

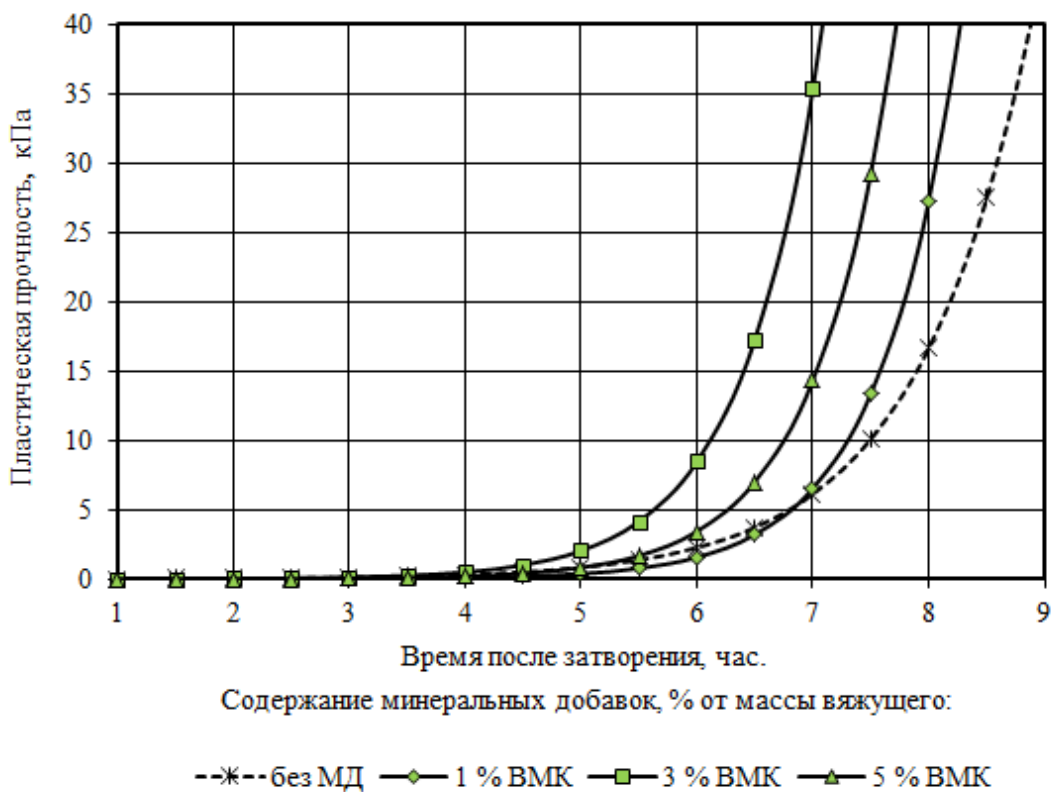


Рис. 4.3.3. Кривые пластической прочности цементных композитов с минеральными добавками (без пластификатора): а – микрокремнезем Братский; б – метакаолин

Введение комплексных модификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов и активных минеральных добавок позволяет нивелировать данный эффект, повысить степень гидратации и способствует формированию цементного камня из гидросиликатов кальция пониженной основности. При этом за счет снижения количества воды затворения при введении пластификаторов и протекания пуццолановой реакции между гидроксидом кальция цементного теста и активных минеральных добавок достигается получение прочного камня с низкой проницаемостью и равномерно распределенным в структуре портландитом.

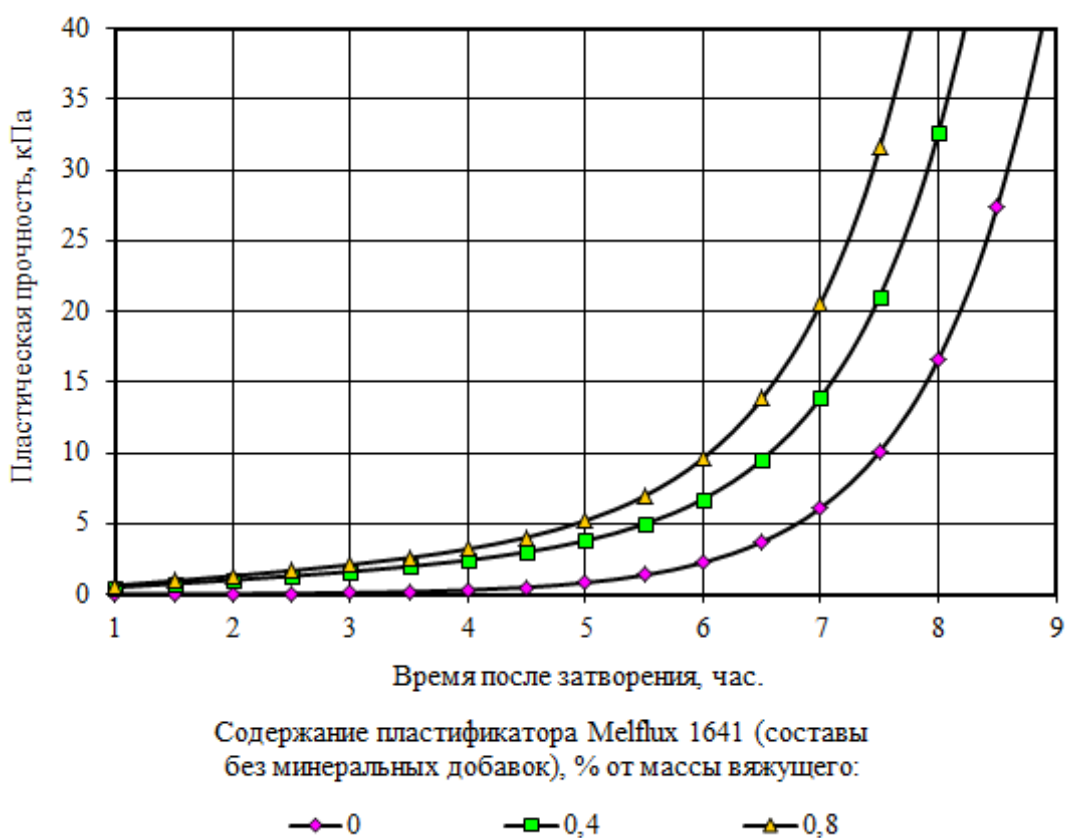


Рис. 4.3.4. Кривые пластической прочности цементных композитов без минеральных добавок в зависимости от содержания пластификатора Melflux 1641 F

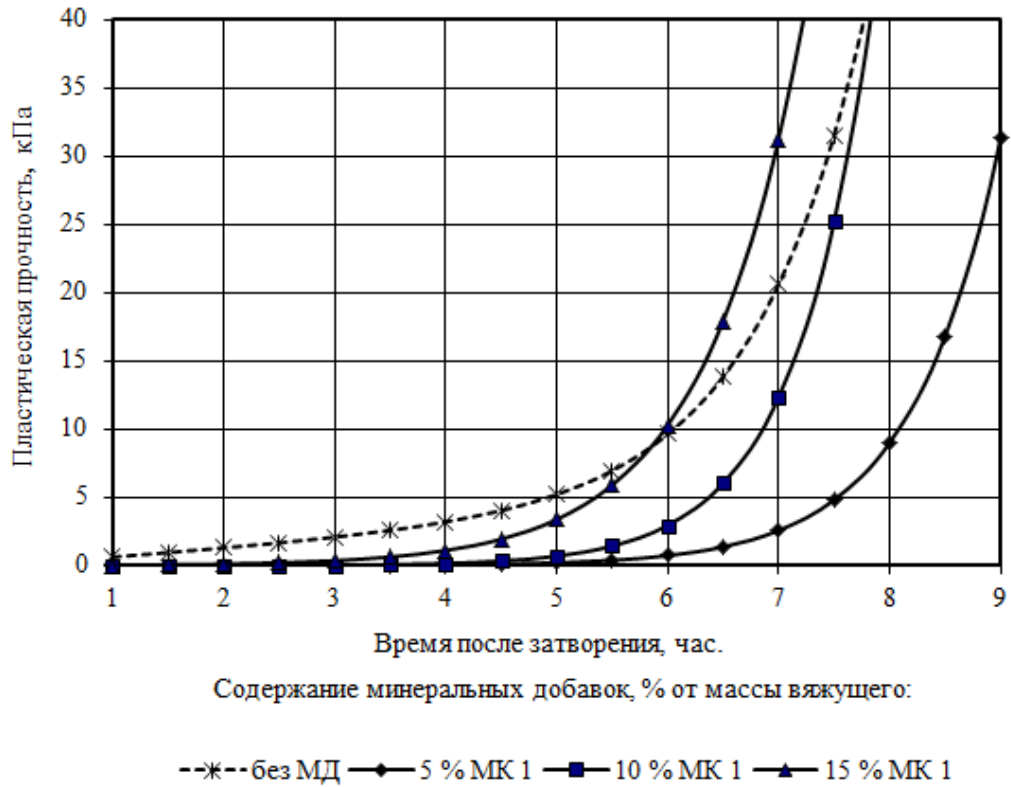
Как показали результаты проведенных исследований, введение в состав цементного вяжущего с минеральными добавками пластификатора Melflux1641 F на первоначальном временном интервале замедляет скорость твердения. Однако в дальнейшем скорость набора прочности для составов с МД значительно повышается, кривые пластической прочности приобретают более экстремальный вид (рис. 4.3.5 – 4.3.6). Данное явление объясняется тем, что

действие пластификаторов ограничивается 2-3 часами с момента их введения и после первоначального замедления процессов гидратации и образования коагуляционной структуры наступает ускорение твердения смеси. Адсорбционный слой добавки на поверхности зерен цемента проницаем для воды, а дефлокулирующее действие ПАВ увеличивает поверхность контакта цемента и воды, что приводит к увеличению числа гидратных новообразований [137].

С увеличением концентрации пластификатора до 0.8% от массы вяжущего наблюдается значительное замедление скорости твердения. Пластическая прочность смесей для всех составов с данной концентрацией пластификатора в течение 4.5 часов от момента затворения ниже по сравнению с контрольными составами без минеральных добавок (рис. 4.2.5 – 4.3.6). В дальнейшем, для ряда комплексов «пластификатор + МД» наблюдается лавинообразное нарастание прочности. Наибольший эффект зафиксирован для составов с содержанием: 15% микрокремнезема всех трех исследуемых видов и 5% метакаолина. С уменьшением в составе модифицированного вяжущего доли МД скорость набора прочности значительно снижается (рис. 4.3.5 – 4.3.6). Наиболее эффективно процесс нарастания прочности при концентрации пластификатора 0.8% от массы вяжущего наблюдается при введении в состав 15% МКЗ.

Анализ изолиний изменения времени достижения исследуемыми составами пластической прочности 20 кПа показал, что наиболее быстрый набор прочности (5,5 часов и ниже) зафиксирован для композитов с содержанием 4,5÷11% микрокремнезема Новокузнецкого неуплотненного и 0,25÷0,55% пластифицирующей добавки (рис. 4.3.7, а). Наиболее медленно процесс набора прочности протекает для немодифицированных составов, а также для композитов с максимальным содержанием пластификатора Melflux 1641 F (0,8% от массы вяжущего), минеральных добавок МК1, МК2 и МК3 не более 8÷12% и ВМК не более 3% от массы вяжущего (рис. 4.3.7).

а)



б)

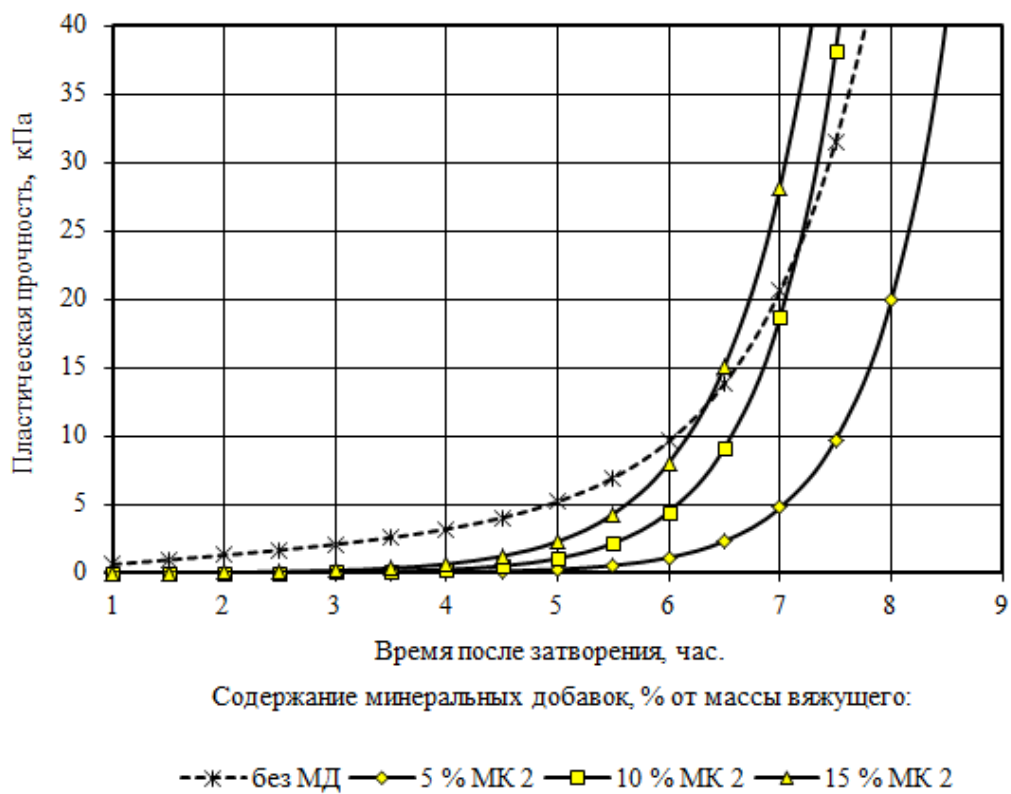
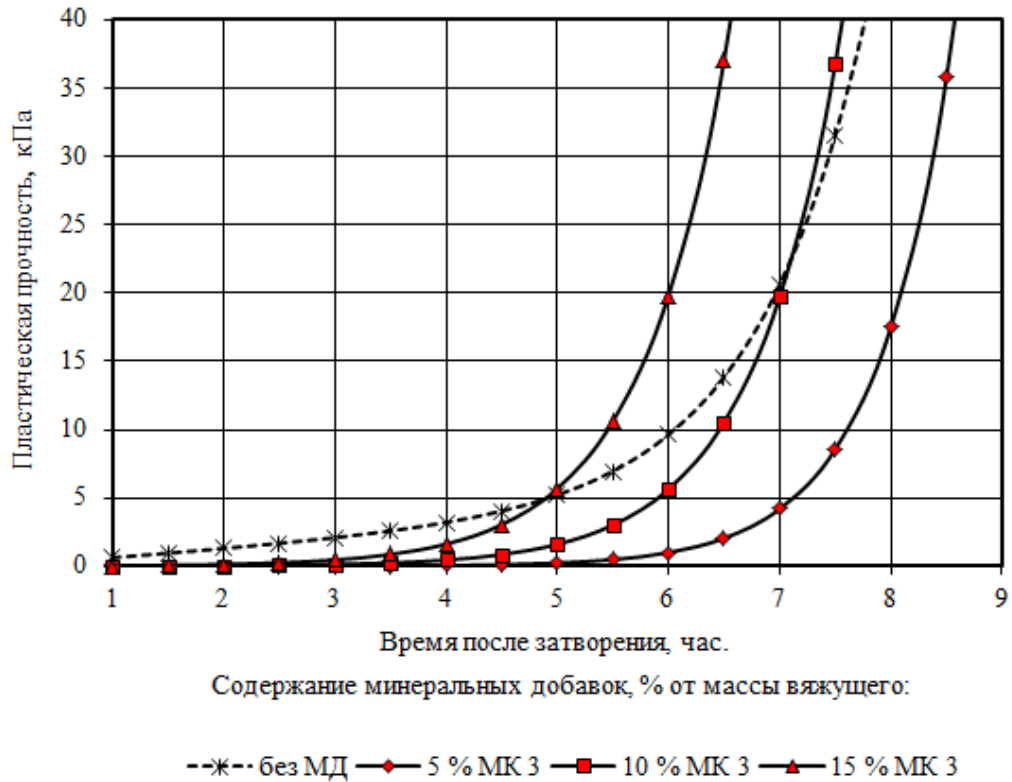


Рис. 4.3.5. Кривые пластической прочности цементных композитов с минеральными добавками (0.8% Melflux1641 F от массы вяжущего):
 а – микрокремнезем Новокузнецкий неуплотненный;
 б – микрокремнезем Новокузнецкий уплотненный

а)



б)

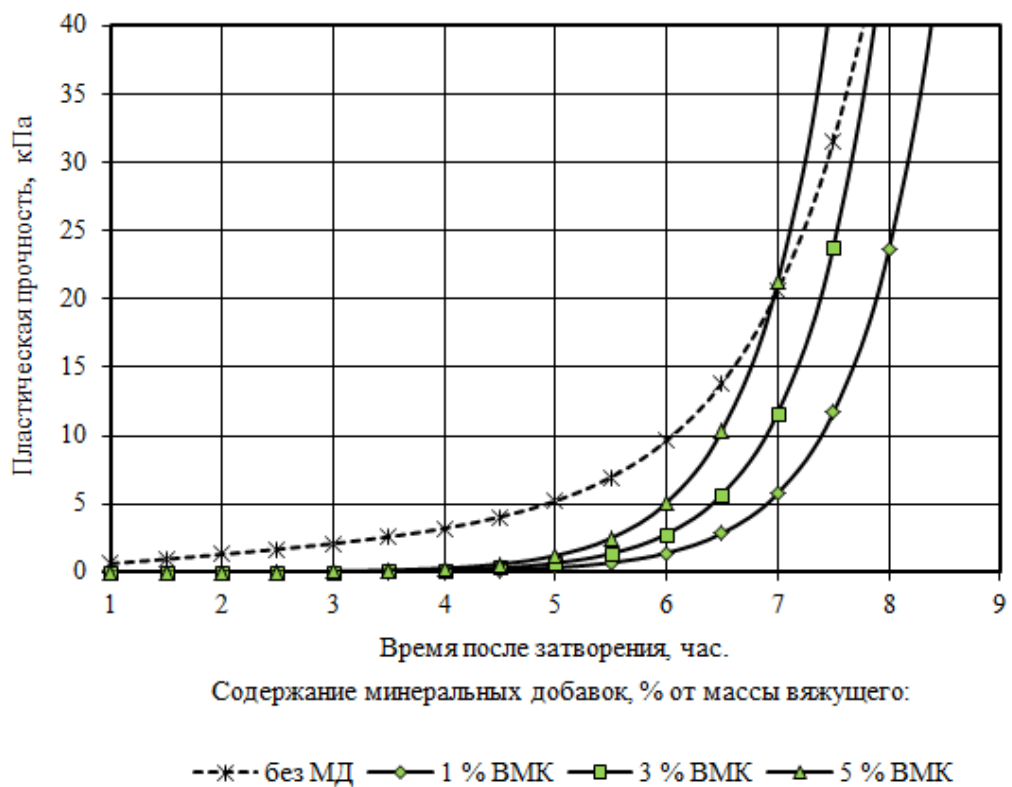


Рис. 4.3.6. Кривые пластической прочности цементных композитов с минеральными добавками (0.8% Melflux 1641 F от массы вяжущего): а – микрокремнезем Братский; б – метакаолин

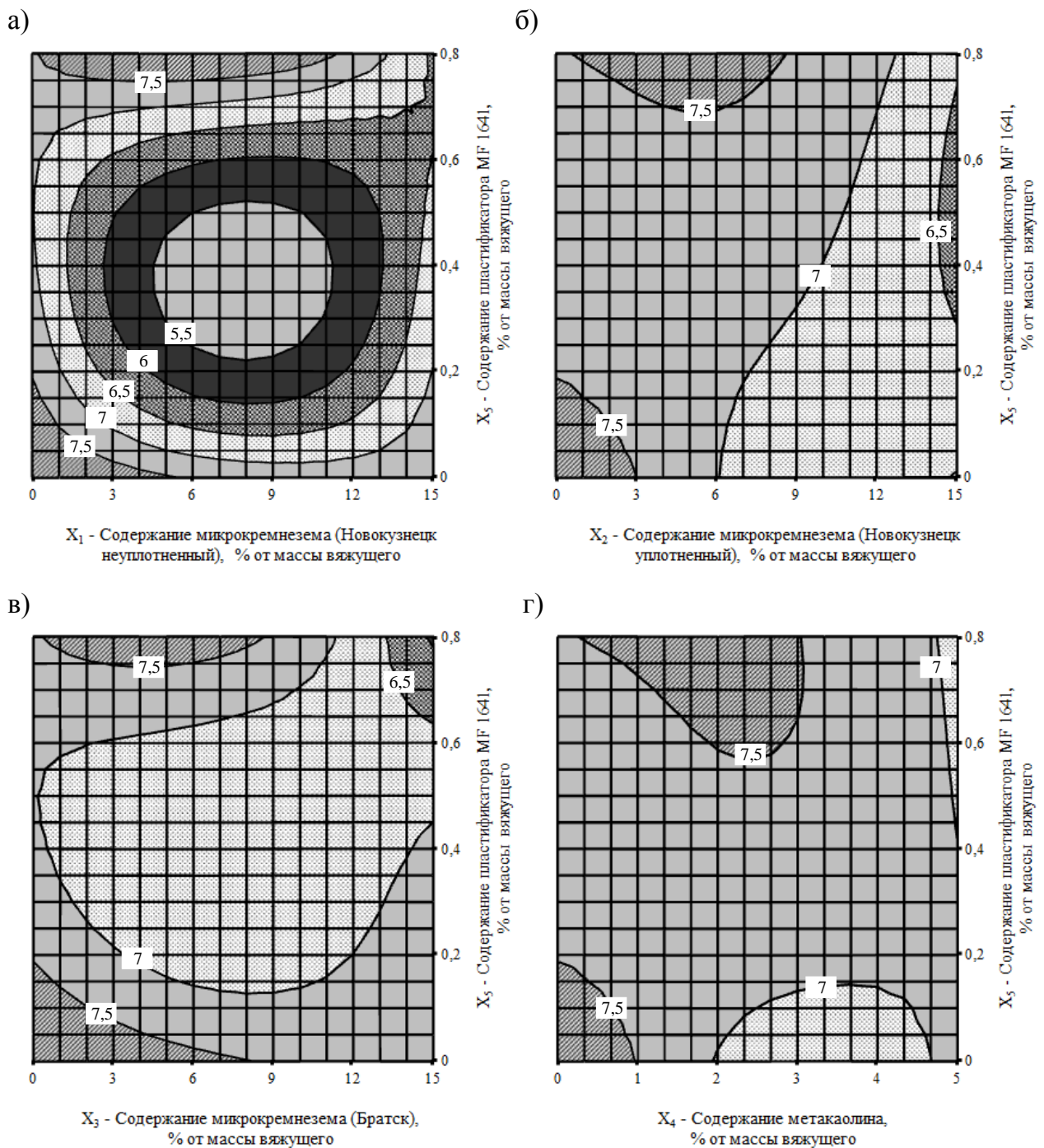


Рис. 4.3.7. Изолинии изменения времени (ч.) достижения цементными композитам пластической прочности 20 кПа в зависимости от вида минеральной добавки (а – микрокремнезем Новокуюнецкий неуплотненный; б – микрокремнезем Новокуюнецкий уплотненный; в – микрокремнезем Братский; г – метакаолин)

Как показали проведенные экспериментальные исследования, введение в состав минеральных добавок в комплексе с пластификатором Melflux1641 F существенно влияет на кинетику твердения и реологические показатели цементного композита [138]. Минеральные добавки ускоряют структурообразо-

вание, повышая скорость набора пластической прочности. Наиболее эффективно в этом плане проявили себя метакаолин и микрокремнезем уплотненный МКУ-85 (ОАО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк) при их введении в состав вяжущего взамен цемента, соответственно, в количестве 3 и 10%. Использование пластификатора Melflux 1641 F обеспечивает более низкую пластическую прочность на ранних этапах твердения по сравнению с контрольными составами и более поздние сроки схватывания, позволяя продлить жизнеспособность смеси на 1-3 ч. По результатам проведенных исследований установлены наиболее оптимальные комплексы «Melflux 1641 F + МД», позволяющие достигать быстрого набора прочности после завершения адсорбционного действия пластификатора.

4.4. Выводы по главе 4

1. Установлены закономерности комплексного влияния пластифицирующей (суперпластификатор Melflux 1641 F) и минеральных добавок 4 видов (микрокремнеземы конденсированные неуплотненный и уплотненный Новокузнецкие МК-85 и МКУ-85, микрокремнезем неуплотненный Братский МК-85 и метакаолин) на водопотребность и загущающую способность цементных вяжущих. Экспериментально подтверждено, что наиболее рациональным способом повышения эффективности модификаторов цементных композитов на основе минеральных добавок является их использование в виде полифункциональных добавок совместно с суперпластификаторами.

2. Экспериментально доказано, что введение пластификатора Melflux 1641 F на основе поликарбоксилатного эфира не только замедляет скорость процессов гидратации и образование коагуляционной структуры, но и позволяет управлять эксплуатационными и технологическими свойствами смеси. Дефлокулирующее действие поверхностно-активной добавки позволяет продлить жизнеспособность смеси на 1÷3 ч.

3. Установлено влияние комплексных модификаторов на основе минеральных добавок и поликарбоксилатного пластификатора на изменение поровой структуры цементного камня. Выявлено, что формирование наибольшего объема открытых капиллярных пор и, как следствие, резкое повышение водопоглощения наблюдается при использовании Братского микрокремнезема. Наименьшее влияние на процесс порообразования оказывает введение метакаолина и микрокремнезема Новокузнецкого неуплотненного.

4. Разработаны составы вяжущих на основе цемента марки ЦЕМ I 42,5Б производства ОАО «Мордовский цементный завод» и минеральных добавок (микрокремнезем, метакаолин) с учетом снижения расхода дорогого импортного пластификатора Melflux1641 F при обеспечении необходимого уровня технологических и эксплуатационных характеристик. Наиболее оптимальные составы по прочностным показателям получены для композитов с содержанием метакаолина 2 ÷ 4.5% и пластификатора Melflux 1641 F – 0.2 ÷ 0.6% от массы вяжущего. При использовании данного вида минеральной добавки предел прочности цементных композитов при сжатии в зоне оптимума превышает 90 МПа.

5. РАЗРАБОТКА СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

5.1. Механическая активация сухих строительных смесей на основе цементных вяжущих с полифункциональными добавками

Физические процессы трения или измельчения, связанные с приложением механических сил, становятся причиной химических реакций или изменения реакционной способности твердых веществ. Известно, что вещества в тонкодисперсном состоянии характеризуются не совсем обычными свойствами: они становятся более химически активными. Особый класс химических процессов, обусловленных приложением механических сил, был выделен В. Оствальдом в 1887 г.; им же введен в литературу термин «механохимия» [139].

Проведение механической активации в мельницах – наиболее распространенная операция в механохимии. По-видимому, это обусловлено, во-первых, относительной простотой проведения измельчения и, во-вторых, тем интересом, который проявляют к механохимии технологи, поскольку шаровые барабанные мельницы – одни из наиболее распространенных аппаратов для осуществления механического воздействия на вещество. Вместе с тем, и механика, и физика процессов, происходящих в таких аппаратах, до сих пор остаются предметом многочисленных исследований. Большая часть этих исследований посвящена, в основном, оптимизации стадии измельчения с целью получения максимальной поверхности твердого вещества при минимальных затратах энергии. Работ, посвященных использованию мельниц для проведения механической активации, опубликовано значительно меньше [140].

Состав растворных и бетонных смесей, используемых в настоящее время, представляет собой сложную смесь вяжущих веществ, заполнителей и функциональных добавок, поэтому особый интерес представляют исследования влияния механической активации именно на поликомпонентные смеси.

При проведении экспериментальных исследований использовались следующие материалы:

- портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б производства ОАО «Мордовцемент»;
- микрокремнезем конденсированный уплотненный МКУ-85 (г. Новокузнецк) – МК;
- высокоактивный метаксаолин – ВМК;
- речной песок (Республика Мордовия, Ичалковский район, посёлок Смольный);
- поликарбоксилатный пластификатор для строительных материалов на основе цементных вяжущих Melflux 1641 F (MF 1641);
- наномодификатор на основе водорастворимых аддуктов нанокластеров углерода (АНКУ).

Исследуемые факторы и уровни их варьирования приведены в таблице 5.1.1. Выбор в качестве минеральных добавок метаксаолина и микрокремнезема Новокузнецкого конденсированного уплотненного был осуществлен по результатам исследования модифицированных цементных вяжущих (см. главу 4). Скоростная обработка смесей производилось в шаровой барабанной мельнице; скорость вращения составляла 73 об/мин. В ходе исследования применялись следующие режимы активации:

- режим 0 – без механоактивации;
- режим 1 – (цемент + MF 1641)(15 мин.) + МК/ВМК (15 мин.) + песок (15 мин.);
- режим 2 – (цемент + MF 1641 + МК/ВМК)(15 мин.) + песок (15 мин.).

В работе [141] показано, что наиболее целесообразна механоактивация цемента с попутной его модификацией за счет введения функциональных добавок, изменяющих свойства цементного композита. Поэтому при реализации режима 1 первоначальной механоактивации (в течение 15 минут) подвергалась смесь цемента с пластификатором, затем вводился микрокремнезем или метаксаолин и проводился дополнительный помол смеси в течение еще 15 ми-

нут. При реализации режима 2 осуществлялся совместный помол цемента, пластификатора и минеральных добавок в течение 15 минут.

После завершения процесса механоактивации полифункциональных вяжущих в смесь вводился песок и осуществлялся дополнительный помол в течение 15 минут.

Таблица 5.1.1

Исследуемые факторы и уровни их варьирования

Факторы		Уровни варьирования исследуемых факторов		
обозначение	наименование	-1	0	+1
x_1	Содержание МК, % от массы вяжущего	0	7,5	15
x_2	Содержание ВМК, % от массы вяжущего	0	2,5	5
x_3	Доля песка, % от общей массы смеси	55	65	75
x_4	Содержание пластификатора MF 1641, % от массы вяжущего	0	0,4	0,8
x_5	Содержание АНКУ, % от массы пластификатора MF 1641	0	3	6
x_6	Режим помола	Режим 0	Режим 1	Режим 2

Выбор длительности механоактивации осуществлялся на основе анализа изменения зернового и гранулометрического составов песка в процессе помола в течение 90 минут. Зерновой состав песка определялся по ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний», гранулометрический состав – с помощью программного комплекса «Анализатор распределения частиц наполнителя по размерам» [142].

Программный комплекс обеспечивает выполнение следующих функций [142]:

- идентификация частиц наполнителя методом прямого сканирования (рис. 5.1.1);
- возможность установления порога интенсивности, позволяющего увеличивать четкость и контрастность при распознавании частиц наполнителя различных цветов;

- выполнение операции «инверсия результатов» в случае, когда частицы идентифицировались как белый цвет, а фон как черный;
- обработка полученных результатов (перевод размера частиц из пикселей в микроны, вычисление эквивалентного радиуса частиц, подсчет и построение гистограмм распределения с возможностью изменения шага и т.д.);
- множественный анализ, позволяющий параллельно обрабатывать до 25 файлов одновременно;
- вывод результатов анализа в виде таблиц и графических зависимостей;
- возможность передачи выходных данных в Microsoft Word и Excel, а также сохранения графических зависимостей в графических форматах BMP, JPEG, TIFF, WMF, PCX, AFI и буфере обмена для использования в других программах-редакторах.

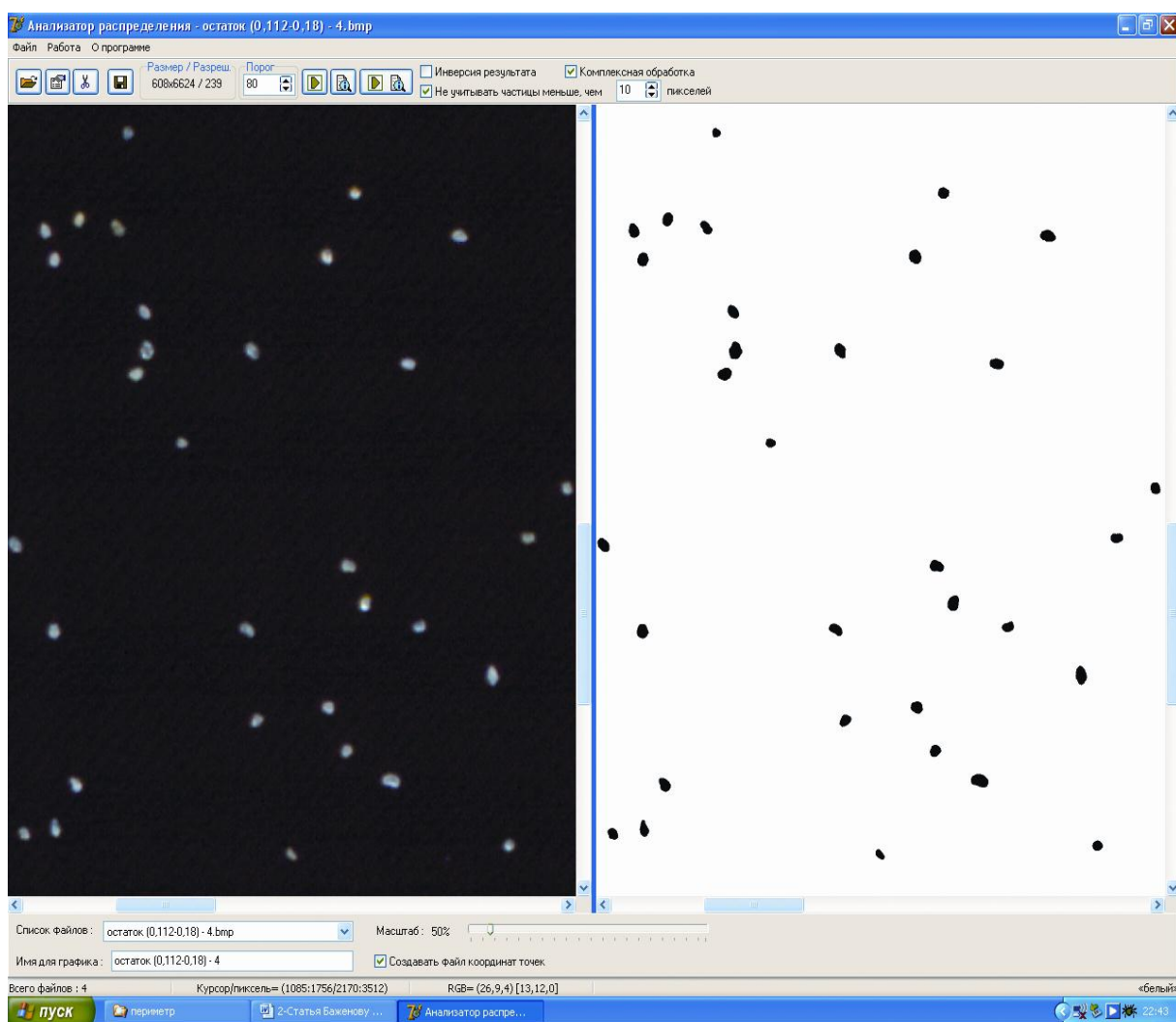


Рис. 5.1.1. Идентификация частиц песка методом прямого сканирования

Из анализа графиков распределения частных и полных остатков на ситах видно (рис. 5.1.2 – 5.1.3), что помол песка в течение 90 минут приводит к существенному повышению доли мелких фракций песка. Наибольшее изменение содержания частных остатков (с 7 до 41%) зафиксировано для фракции с размером зерна менее 0,16 мм. Помол в течение 45 минут приводит к полному переделу фракции 2,5 мм и более; аналогичная картина наблюдается для фракций 1,25 и 0,63 мм через, соответственно, 60 и 90 минут.

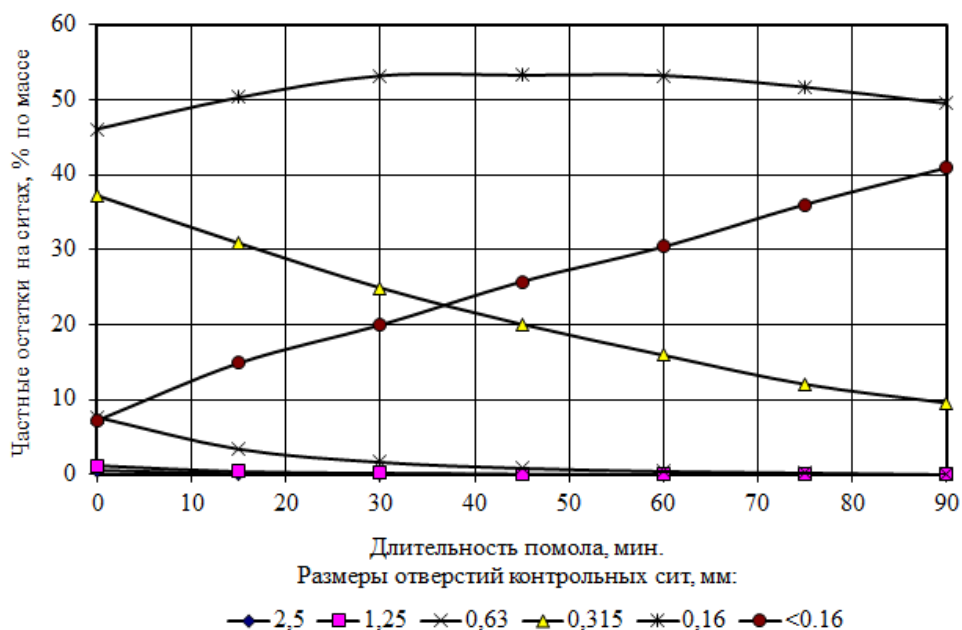


Рис. 5.1.2. График распределения частных остатков на ситах в зависимости от длительности помола

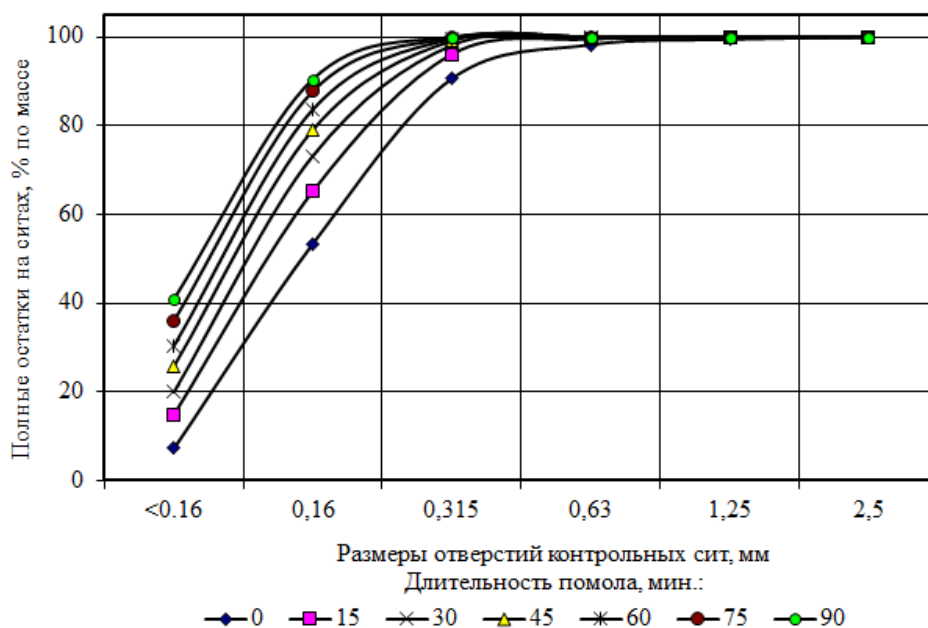


Рис. 5.1.3. График распределения полных остатков на ситах в зависимости от длительности помола

В процессе экспериментального исследования изучалось изменение распределения эквивалентных радиусов по размерам различных фракций песка (рис. 5.1.4). Подтверждено, что наибольшие изменения наблюдаются для фракции <0,16 мм. С учетом постоянной перегруппировки в процессе помола частиц песка из более крупных фракций в более мелкие, суммарное изменение кривых распределения (площадь под кривой распределения 100%) для фракций с размером 0,16 мм и более в процессе помола менее заметно (рис. 5.1.4, б – г). Для выявления изменения гранулометрии песка в зависимости от длительности помола с учетом зернового состава были построены кривые распределения, представленные на рис. 5.1.6. Площадь под кривыми распределения для каждой фракции соответствует значениям частных остатков, представленным в таблице 5.1.2. Из анализа полученных результатов установлено, что наибольшие изменения гранулометрического состава песка происходят в течение первых 15÷30 минут помола (рис. 5.1.5 – 5.1.6). При увеличении длительности помола более 30 минут эффективность измельчения снижается; дальнейший прирост удельной поверхности сопровождается повышенным расходом энергии и становится экономически невыгодным.

Таблица 5.1.2

Изменение зернового состава песка в процессе помола

Длительность помола, мин.	Частные остатки на ситах, % по массе					
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	<0,16
0	0,578	1,206	7,661	37,227	46,094	7,234
15	0,133	0,400	3,402	30,887	50,300	14,877
30	0,069	0,206	1,652	24,914	53,200	19,959
45	-	0,070	0,844	20,056	53,272	25,757
60	-	-	0,431	15,948	53,233	30,388
75	-	-	0,221	12,059	51,691	36,029
90	-	-	-	9,570	49,510	40,919

При проведении исследования в качестве плана эксперимента был выбран план Хартли типа H_{a5} с 27 опытами. В ходе исследования было реализовано 45 опытов (с учетом повторов) для выявления отдельного воздействия микрокремнезема конденсированного уплотненного и высокоактивного метакаолина. В качестве контролируемых параметров оценивалась водопотребность, а также

плотность и предел прочности при сжатии модифицированных цементных растворов в возрасте 3, 7 и 28 суток.

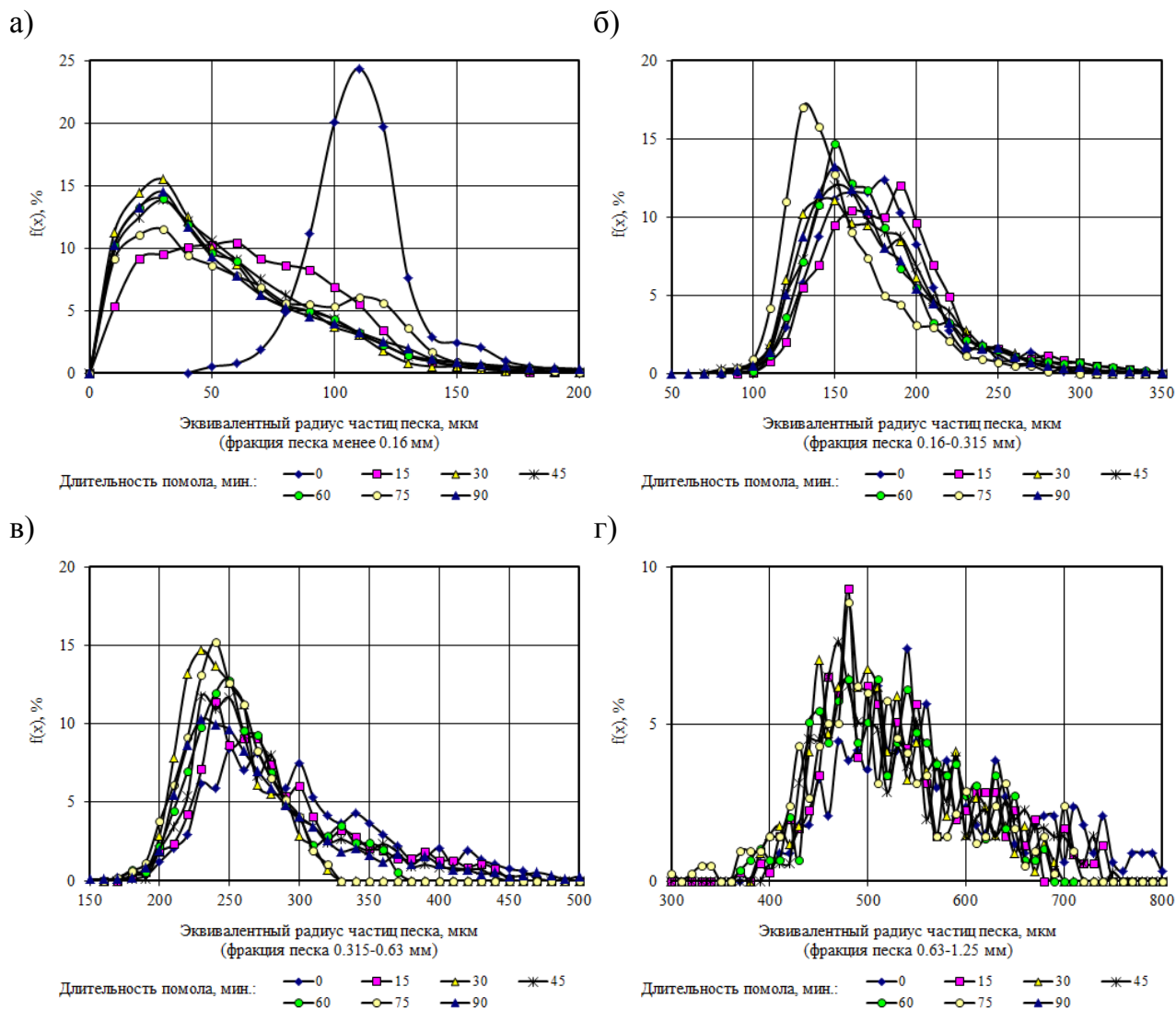


Рис. 5.1.4. Плотность кривых распределения эквивалентных радиусов частиц песка различных фракций (а – менее 0,16 мм; б – 0,16 ÷ 0,315 мм; в – 0,315 ÷ 0,63 мм; г – 0,63 ÷ 1,25 мм) в зависимости от длительности помола

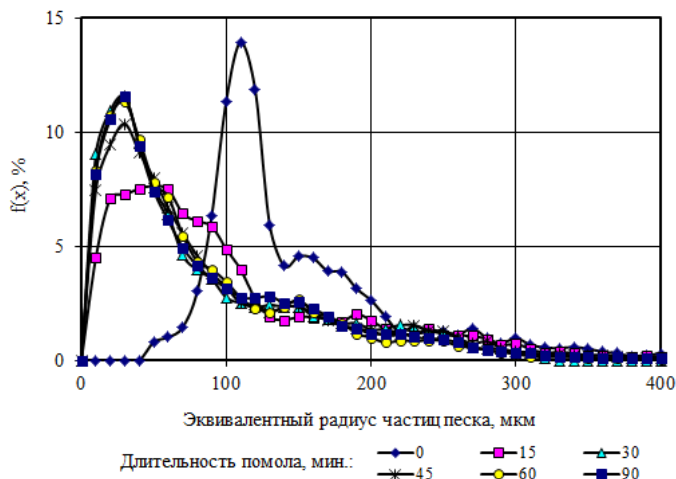


Рис. 5.1.5. Плотность кривых распределения эквивалентных радиусов частиц песка (все фракции) в зависимости от длительности помола

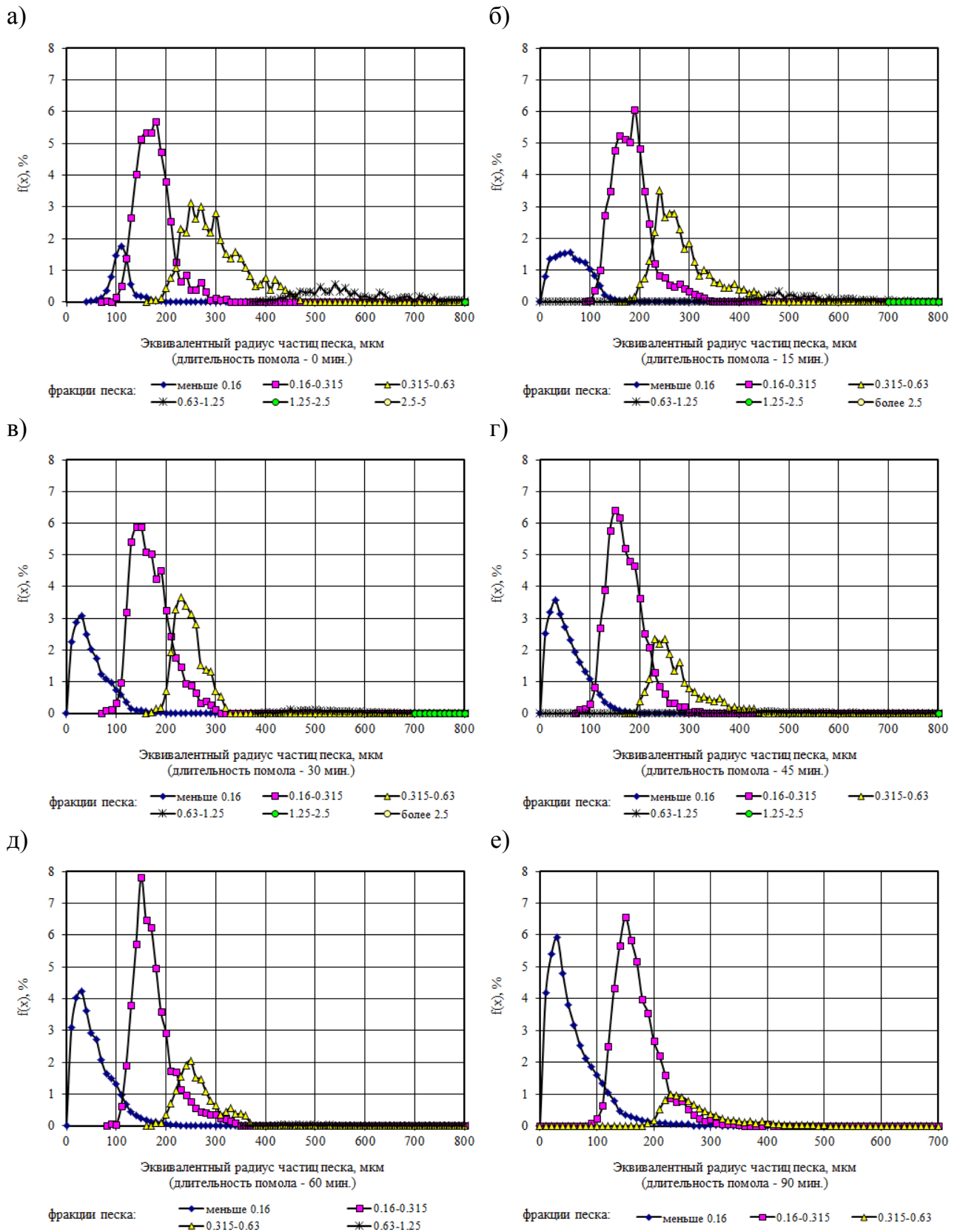


Рис. 5.1.6. Плотность кривых распределения эквивалентных радиусов частиц песка различных фракций в зависимости от длительности помола:
 а – 0; б – 15; в – 30; г – 45; д – 60; е – 90 минут

После обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов получены коэффициенты полиномиальных уравнений:

- для микрокремнезема конденсированного уплотненного

$$\begin{aligned}
 y = & b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_4 + b_5 \cdot x_5 + b_6 \cdot x_6 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{14} \cdot x_1 \cdot x_4 + \\
 & + b_{15} \cdot x_1 \cdot x_5 + b_{16} \cdot x_1 \cdot x_6 + b_{34} \cdot x_3 \cdot x_4 + b_{35} \cdot x_3 \cdot x_5 + b_{36} \cdot x_3 \cdot x_6 + b_{45} \cdot x_4 \cdot x_5 + \\
 & + b_{46} \cdot x_4 \cdot x_6 + b_{56} \cdot x_5 \cdot x_6 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{33} \cdot x_3^2 + b_{44} \cdot x_4^2 + b_{55} \cdot x_5^2 + b_{66} \cdot x_6^2 + (5.1.1) \\
 & + b_{1345} \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 + b_{1346} \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_6 + b_{1356} \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_5 \cdot x_6 + \\
 & + b_{1456} \cdot x_1 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot x_6 + b_{3456} \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot x_6 + b_{13456} \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot x_6;
 \end{aligned}$$

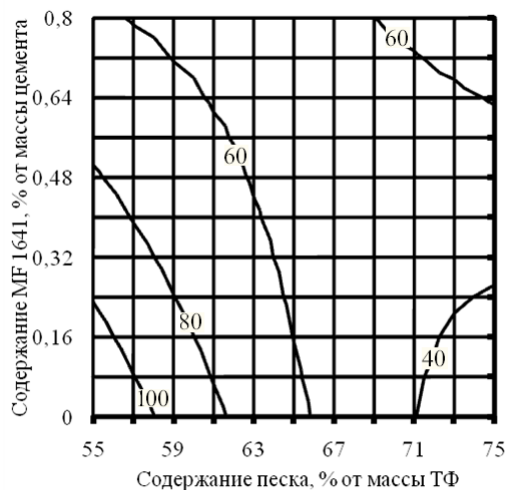
- для высокоактивного метакаолина

$$\begin{aligned}
 y = & b_0 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_4 + b_5 \cdot x_5 + b_6 \cdot x_6 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{24} \cdot x_2 \cdot x_4 + \\
 & + b_{25} \cdot x_2 \cdot x_5 + b_{26} \cdot x_2 \cdot x_6 + b_{34} \cdot x_3 \cdot x_4 + b_{35} \cdot x_3 \cdot x_5 + b_{36} \cdot x_3 \cdot x_6 + b_{45} \cdot x_4 \cdot x_5 + \\
 & + b_{46} \cdot x_4 \cdot x_6 + b_{56} \cdot x_5 \cdot x_6 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2 + b_{44} \cdot x_4^2 + b_{55} \cdot x_5^2 + b_{66} \cdot x_6^2 + (5.1.2) \\
 & + b_{2345} \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 + b_{2346} \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_6 + b_{2356} \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_5 \cdot x_6 + \\
 & + b_{2456} \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot x_6 + b_{3456} \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot x_6 + b_{23456} \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot x_6;
 \end{aligned}$$

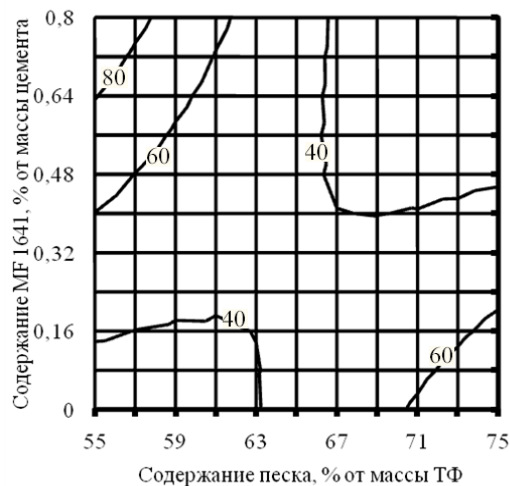
и проведен их анализ. В результате выполнения матричных операций получены уравнения, описывающие изменение характеристик цементных растворов от исследуемых факторов.

Результаты проведенных экспериментальных исследований в виде изолиний равного влияния представлены на рис. 5.1.7 – 5.1.16. Из анализа кривых равного уровня выявлено влияние режимов помола, вида минерального наполнителя и содержания песка на предел прочности и долю ранней прочности в возрасте 3 суток по сравнению с проектной (рис. 5.1.7 – 5.1.12). Также было изучено изменение плотности (рис. 5.1.13 – 5.1.14) и водопотребности (рис. 5.1.15 – 5.1.16) цементных композитов. Установлено, что составы, подвергнутые режиму активации 2, обладают более высокой прочностью по сравнению с другими режимами помола, наиболее быстро набирают прочность и обладают более плотной структурой. Также отмечается меньшая водопотребность для данных смесей. Определены наиболее оптимальные области, позволяющие получить цементные композиты с более высокими упруго-прочностными показателями.

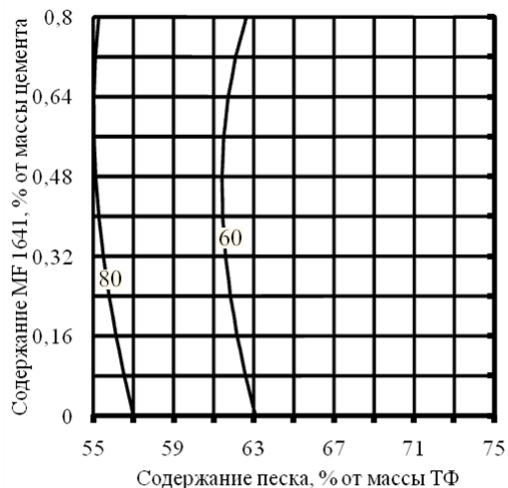
а) режим помола 0



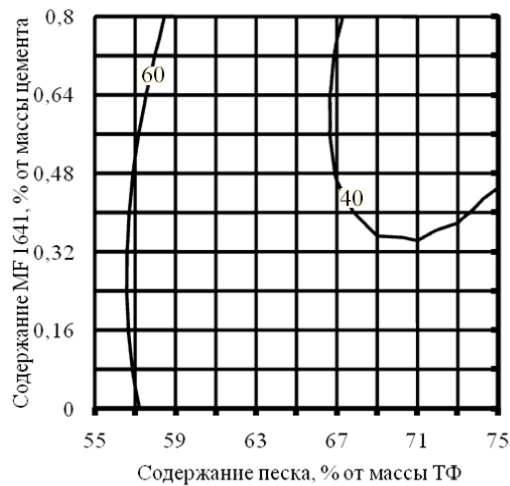
б) режим помола 0



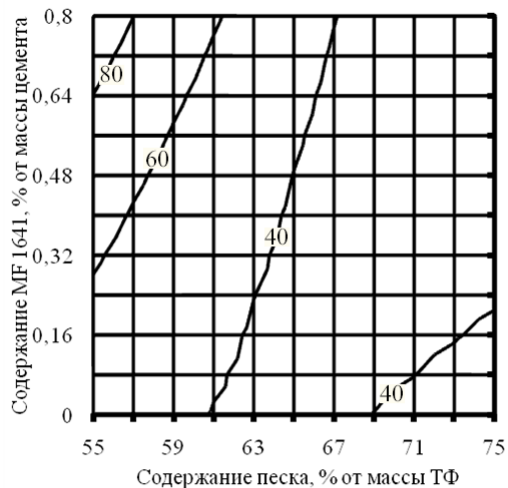
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

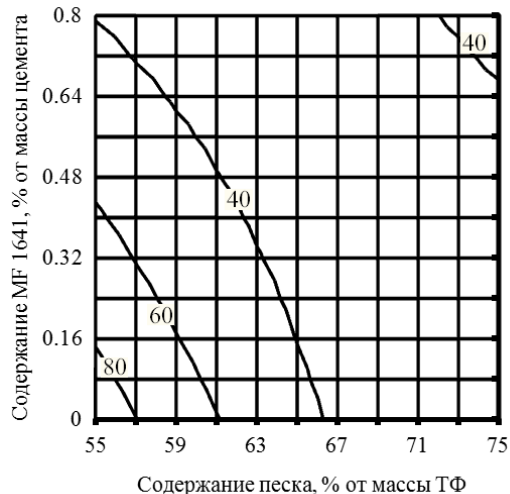
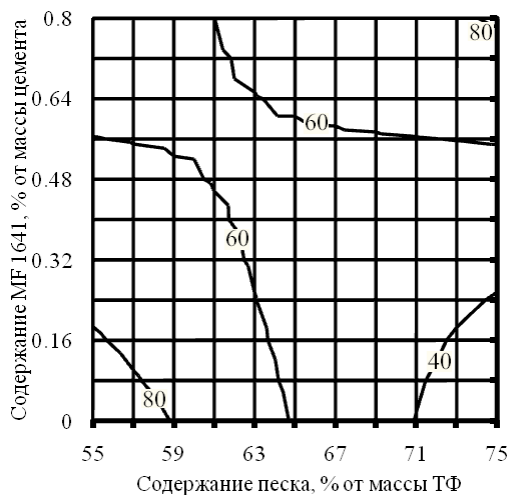
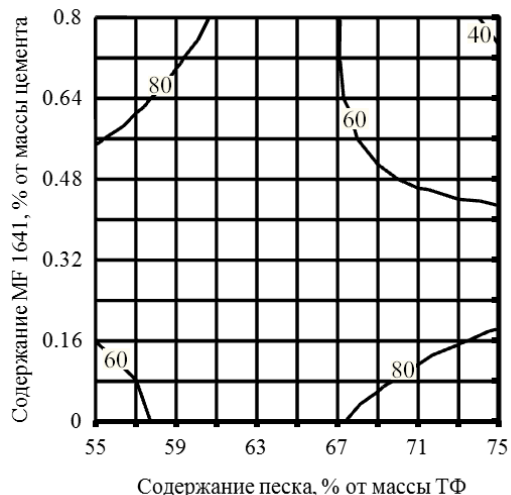


Рисунок 5.1.7. Изолинии изменения предела прочности при сжатии (МПа) цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание МК – 0% (а, в, д), 15% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

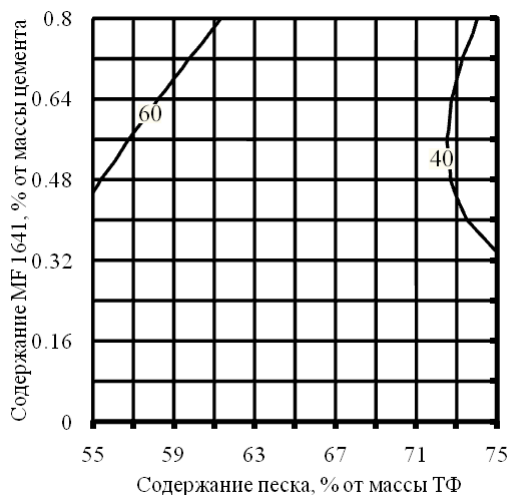
а) режим помола 0



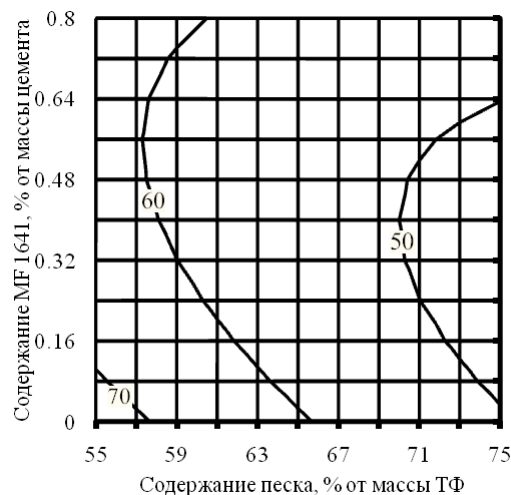
б) режим помола 0



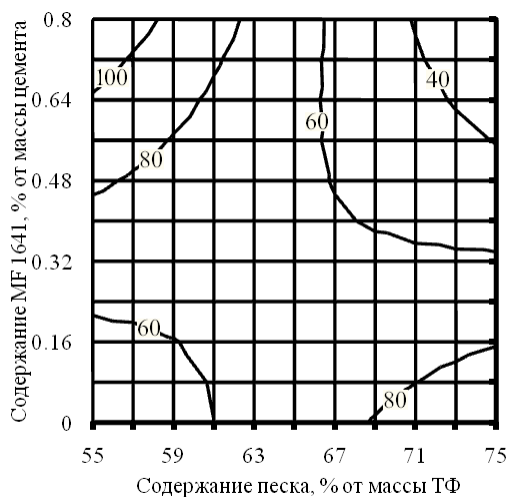
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

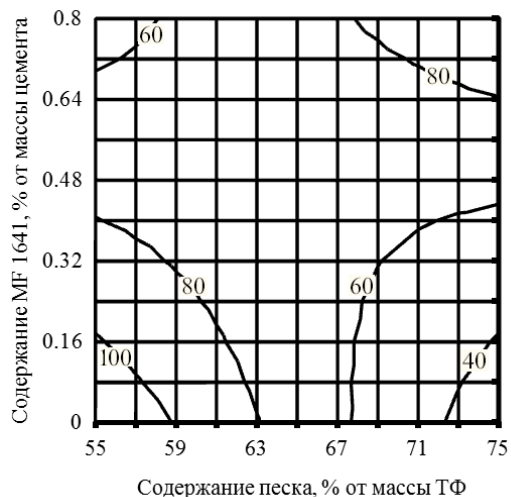
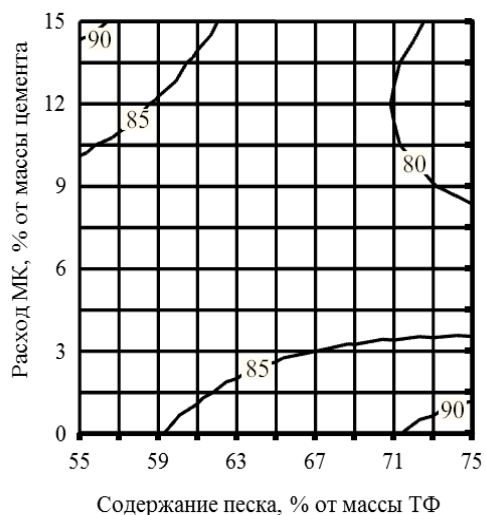
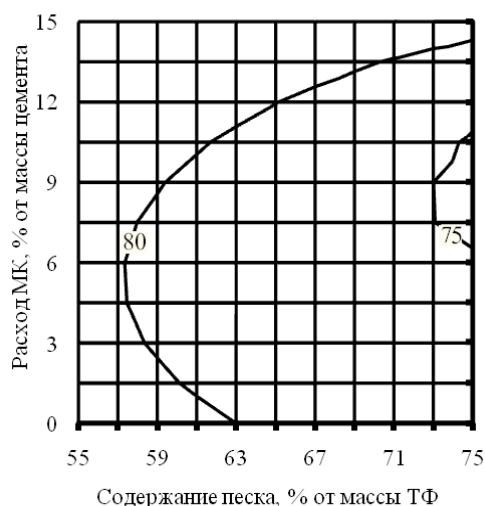


Рисунок 5.1.8. Изолинии изменения предела прочности при сжатии (МПа) цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание ВМК – 0% (а, в, д), 5% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

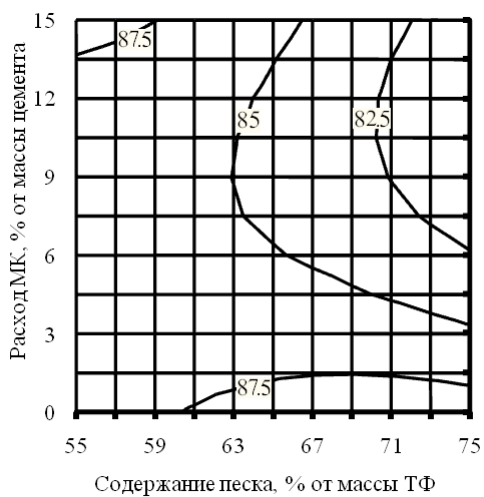
а) режим помола 0



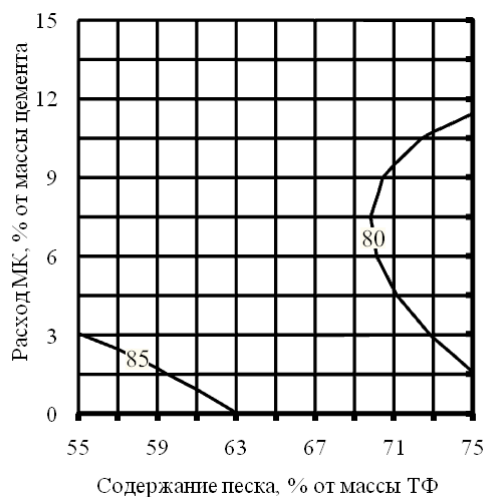
б) режим помола 0



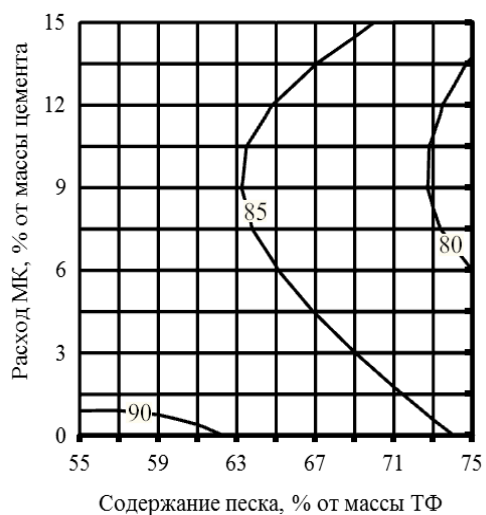
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

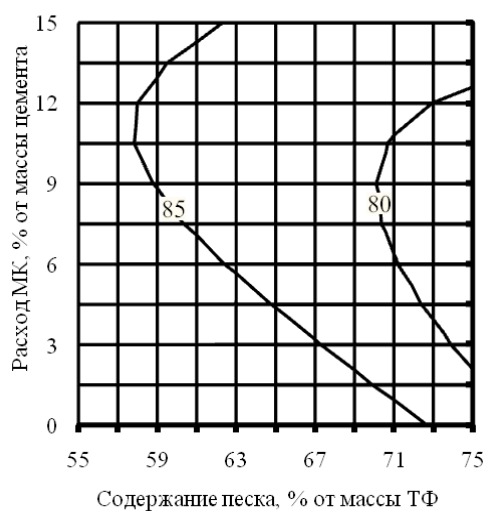
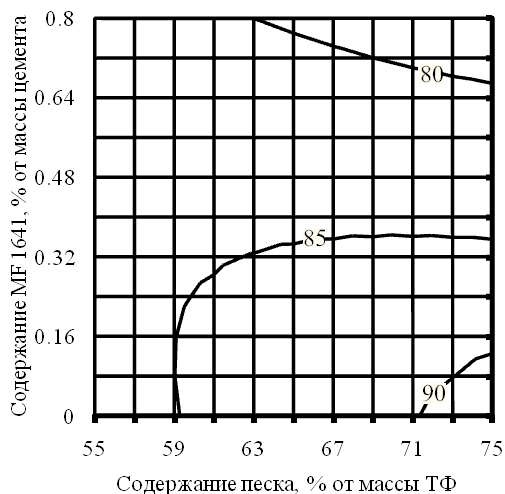
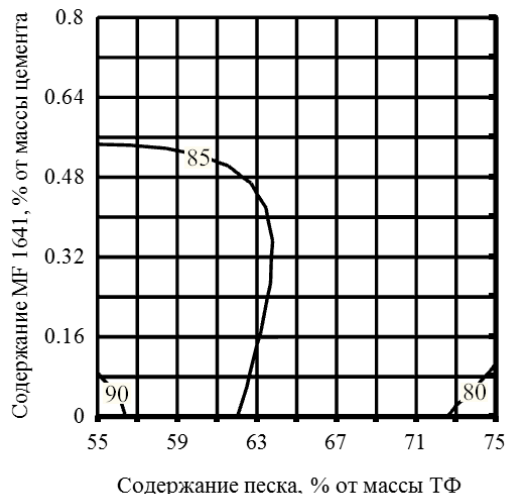


Рисунок 5.1.9. Изолинии изменения доли ранней прочности при сжатии (3/28 сут., %) цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание Melflux 1641 F – 0% (а, в, д), 0,8% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

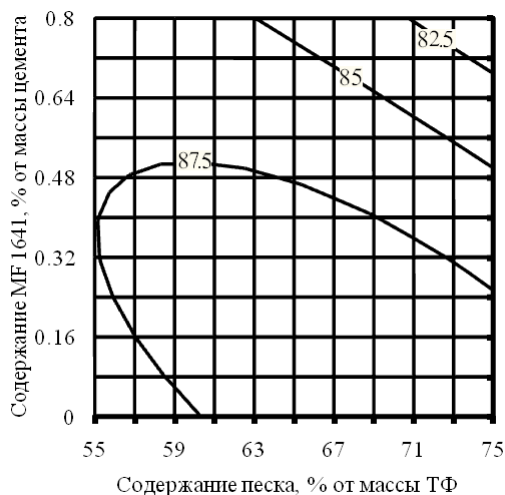
а) режим помола 0



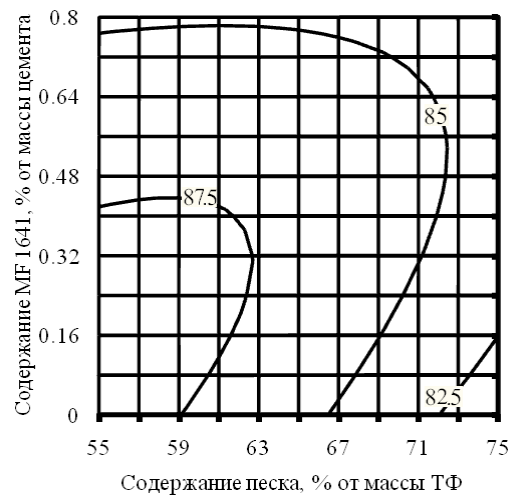
б) режим помола 0



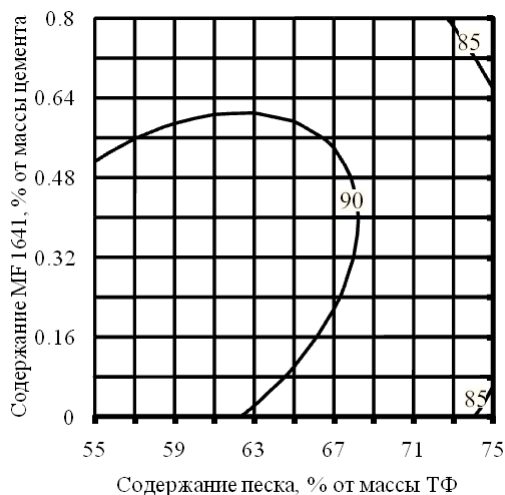
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

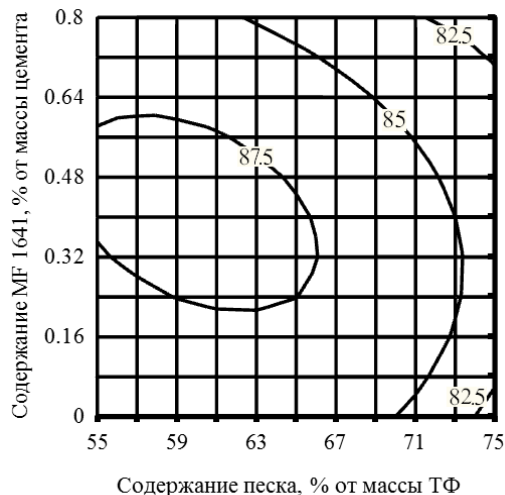
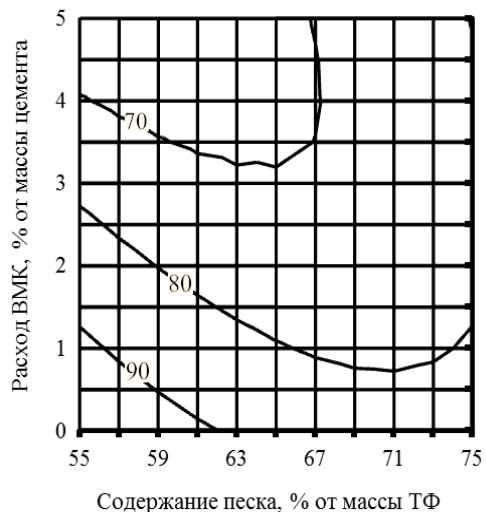
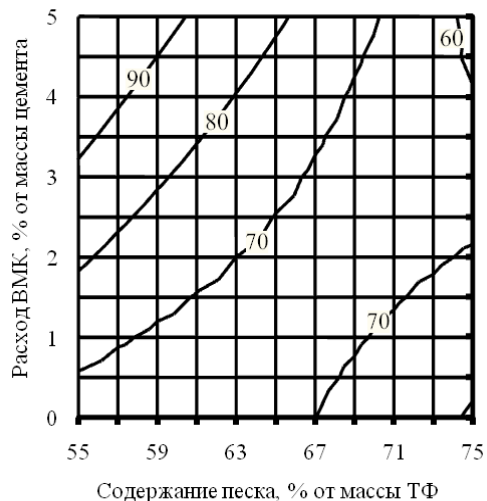


Рисунок 5.1.10. Изолинии изменения доли ранней прочности при сжатии (3/28 сут., %) цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание МК – 0% (а, в, д), 15% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

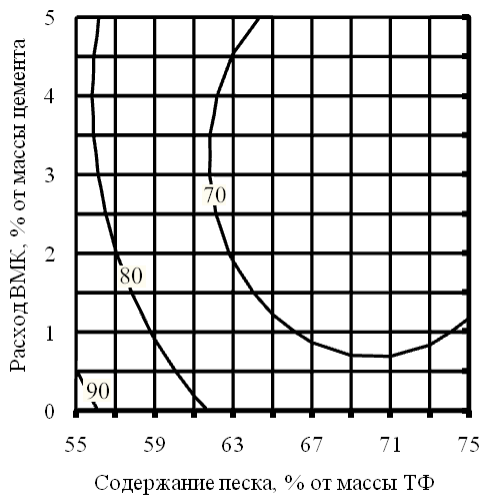
а) режим помола 0



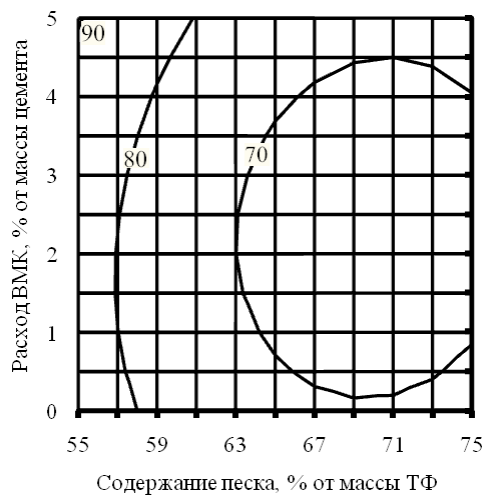
б) режим помола 0



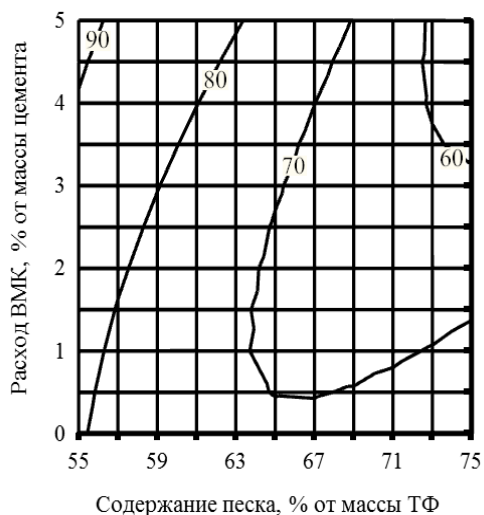
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

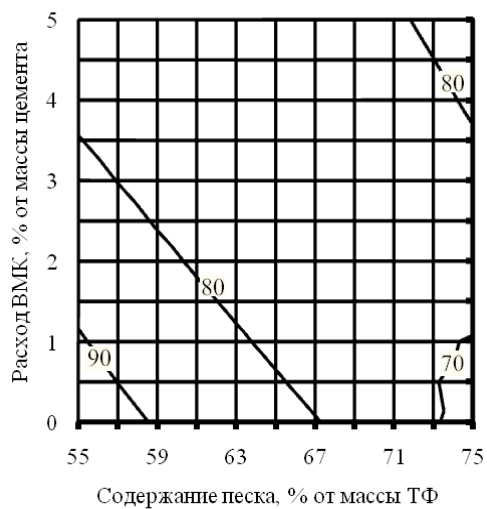
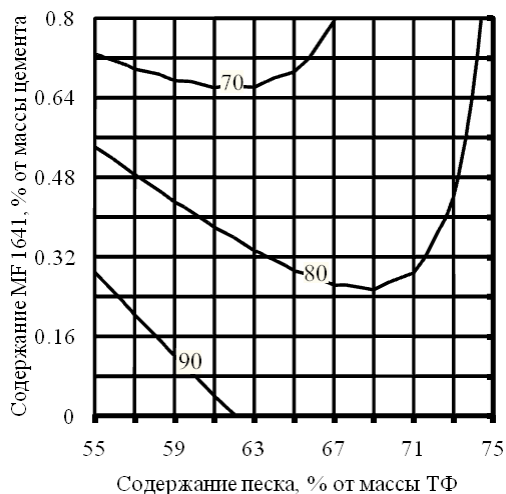
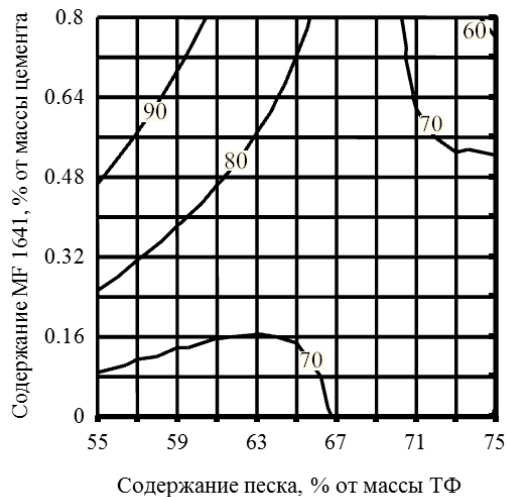


Рисунок 5.1.11. Изолинии изменения доли ранней прочности при сжатии (3/28 сут., %) цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание Melflux 1641 F – 0% (а, в, д), 0,8% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

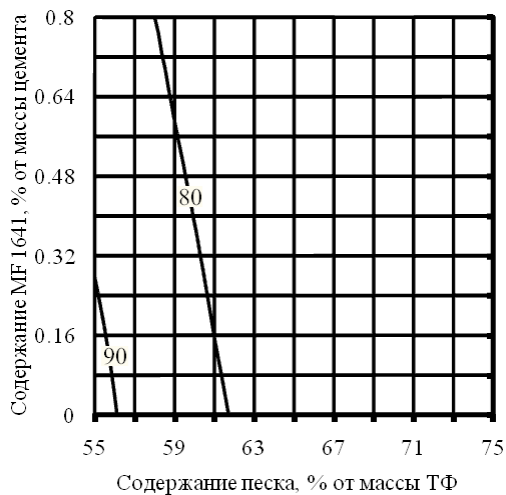
а) режим помола 0



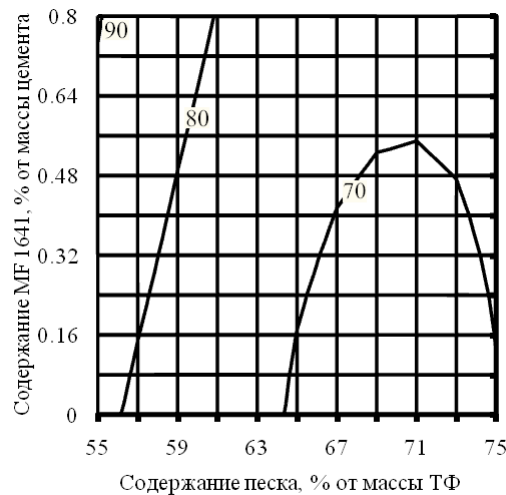
б) режим помола 0



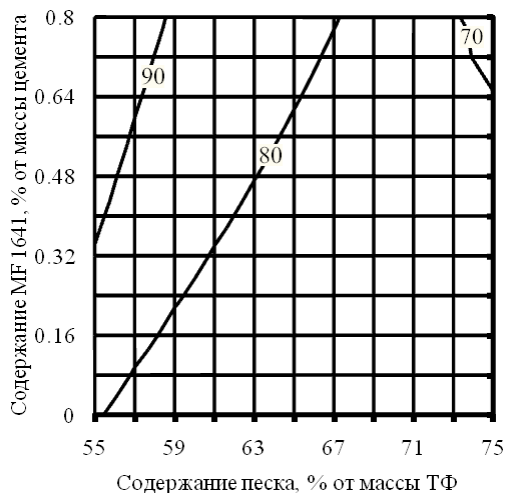
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

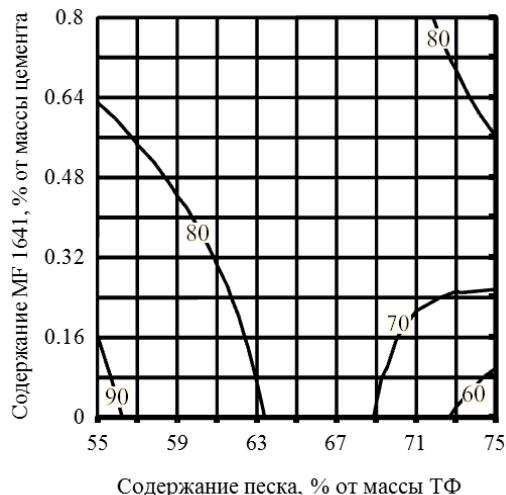
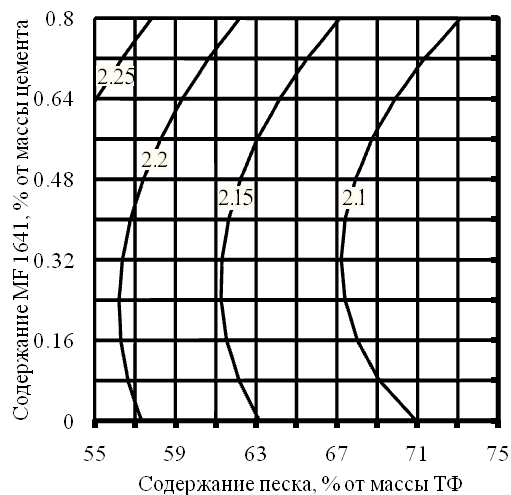
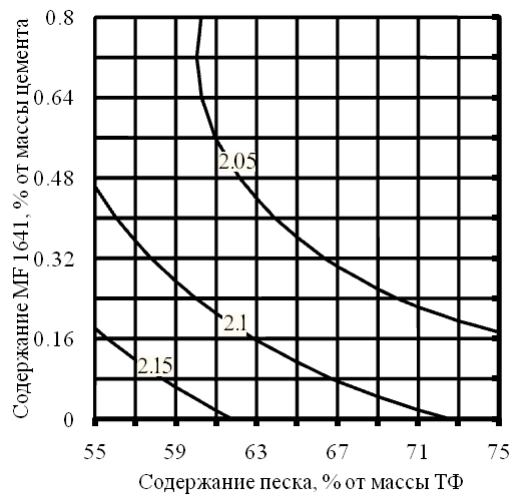


Рисунок 5.1.12. Изолинии изменения доли ранней прочности при сжатии (3/28 сут., %) цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание ВМК – 0% (а, в, д), 5% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

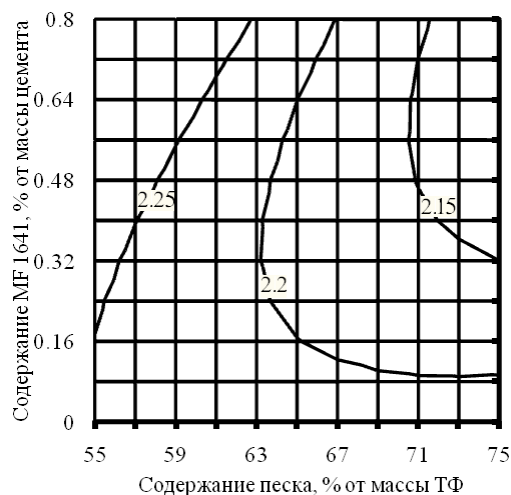
а) режим помола 0



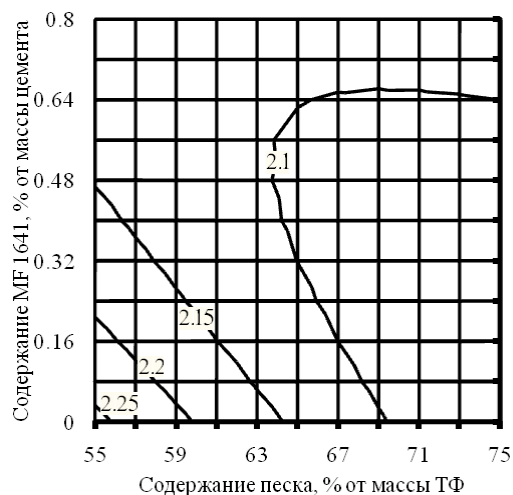
б) режим помола 0



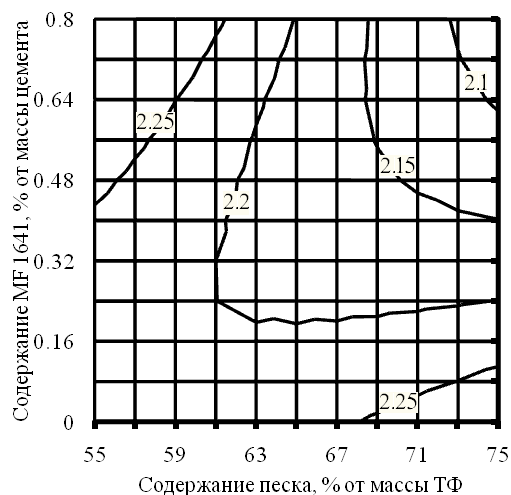
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

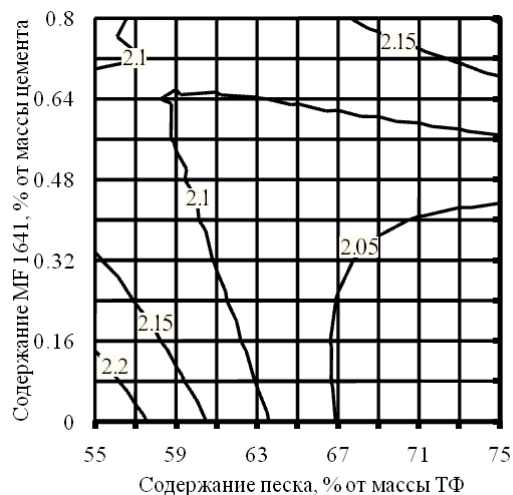
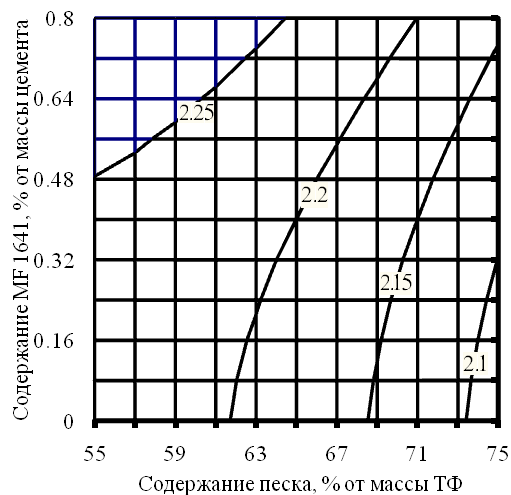
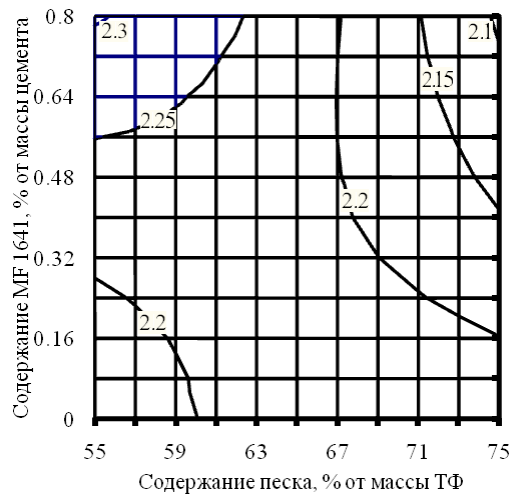


Рисунок 5.1.13. Изолинии изменения плотности (г/см^3) цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание МК – 0% (а, в, д), 15% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

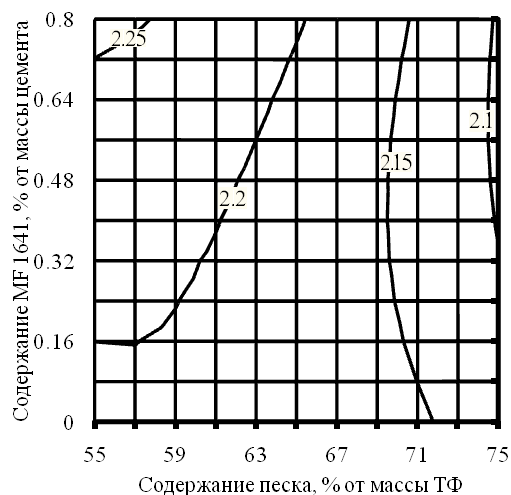
а) режим помола 0



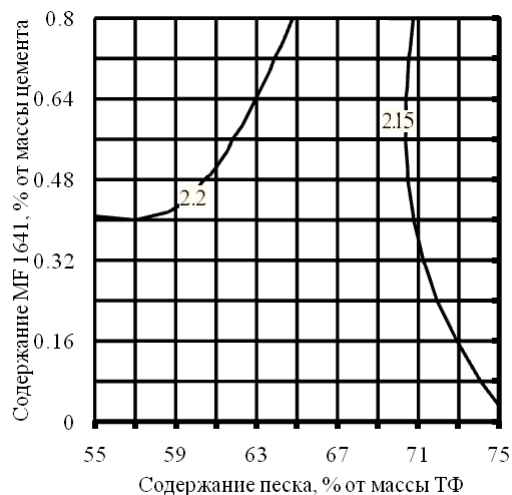
б) режим помола 0



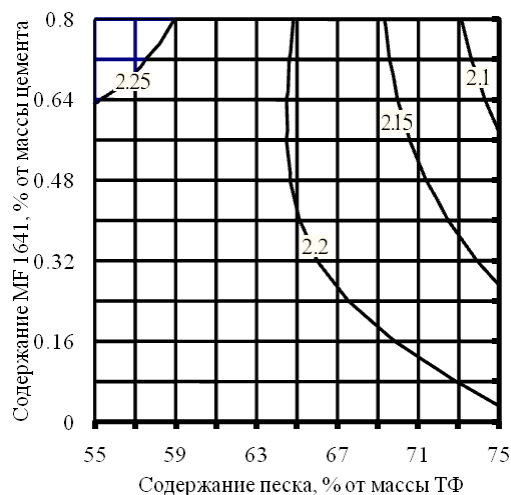
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

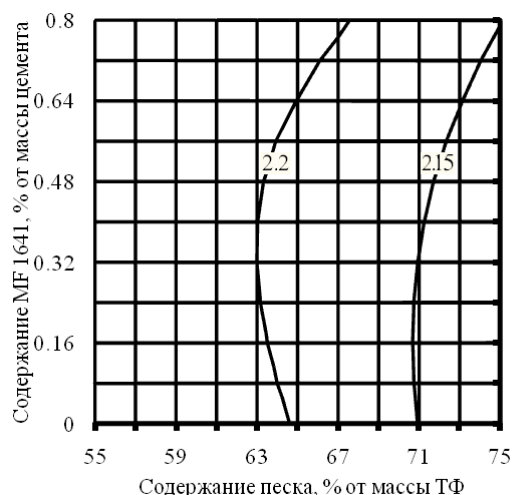
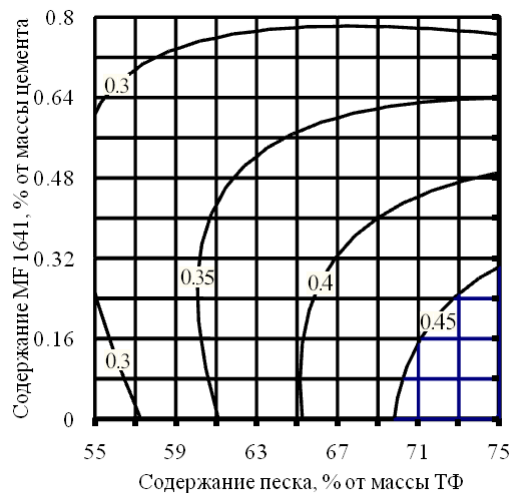
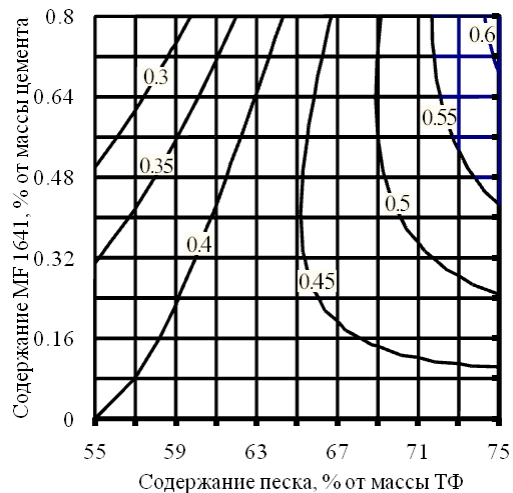


Рисунок 5.1.14. Изолинии изменения плотности (г/см^3) цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание ВМК – 0% (а, в, д), 5% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

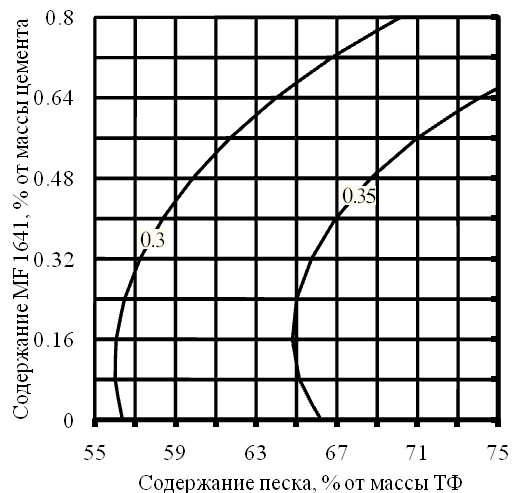
а) режим помола 0



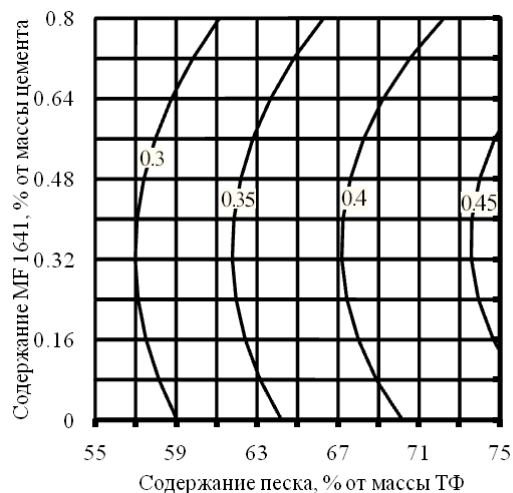
б) режим помола 0



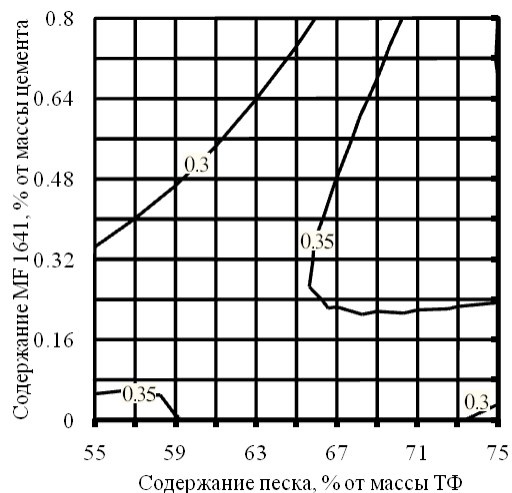
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

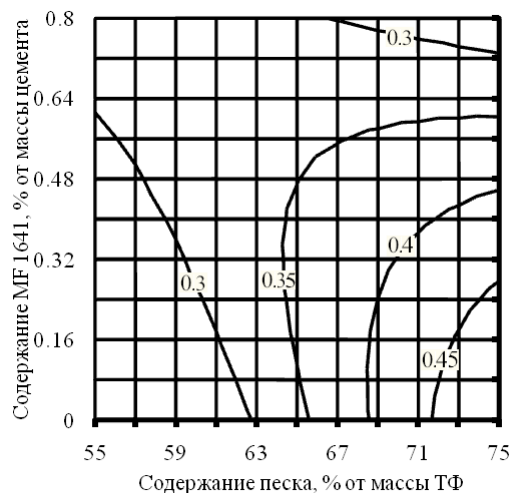
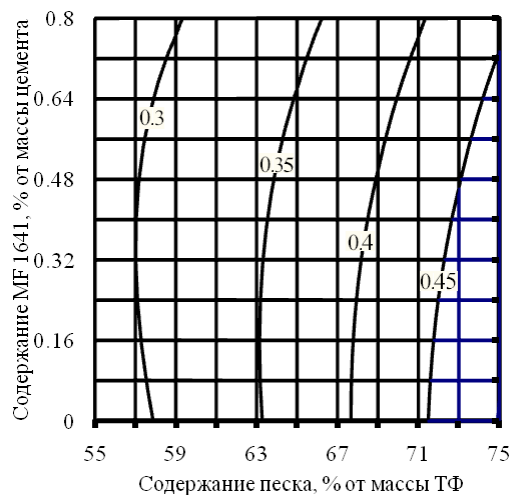
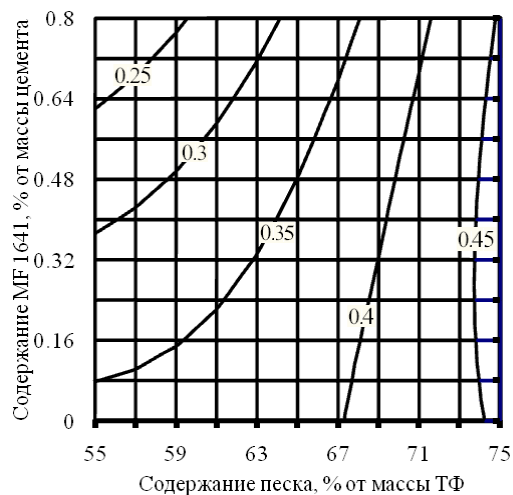


Рисунок 5.1.15. Изолинии изменения водопотребности цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание МК – 0% (а, в, д), 15% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

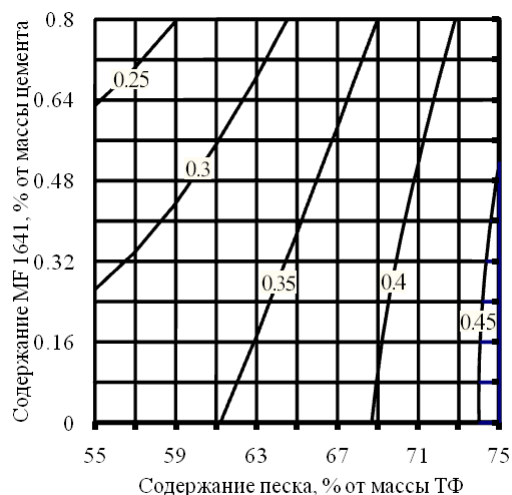
а) режим помола 0



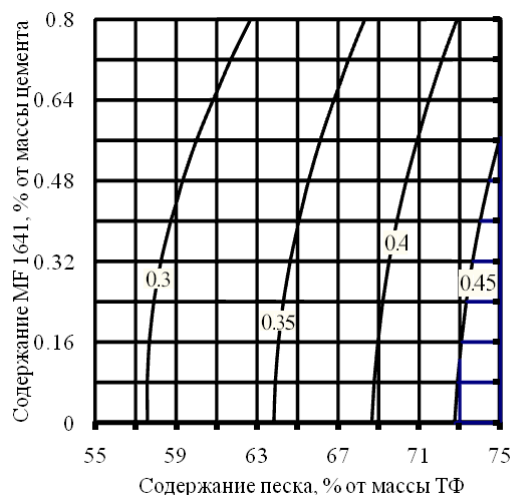
б) режим помола 0



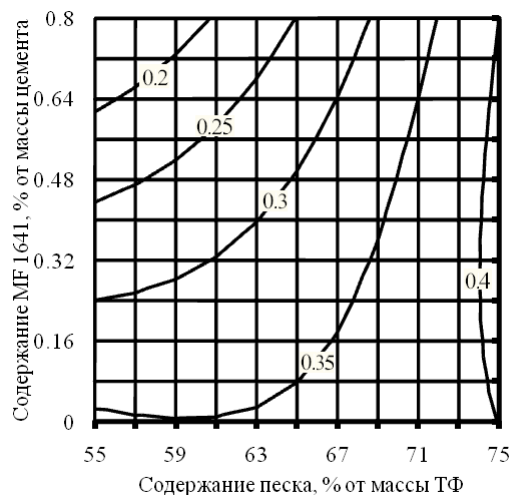
в) режим помола 1



г) режим помола 1



д) режим помола 2



е) режим помола 2

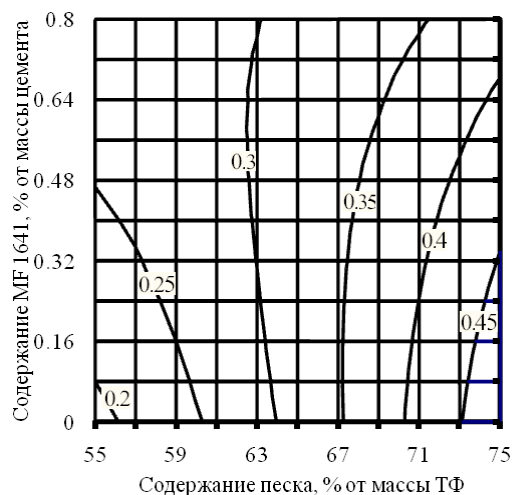


Рисунок 5.1.16. Изолинии изменения водопотребности цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов (содержание ВМК – 0% (а, в, д), 5% (б, г, е) от массы вяжущего; 0% АНКУ от массы Melflux 1641 F)

Рентгенографические исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (разработчик НПП «Буревестник», г. С-Петербург) в медном фильтрованном излучении. Регистрируемый интервал брэгговских углов 2Θ составлял от 10 до 100° с шагом сканирования 0.01° и временем набора импульсов 1 с. Участки рентгеновской дифракционной картины от различных цементных композитов представлены на рис. 5.1.17 – 5.1.21. Анализ фазового состава проводили на программном комплексе PDWin 4.0 (разработчик НПП «Буревестник», г. С-Петербург) с использованием базы порошковых дифракционных данных PDF-2.

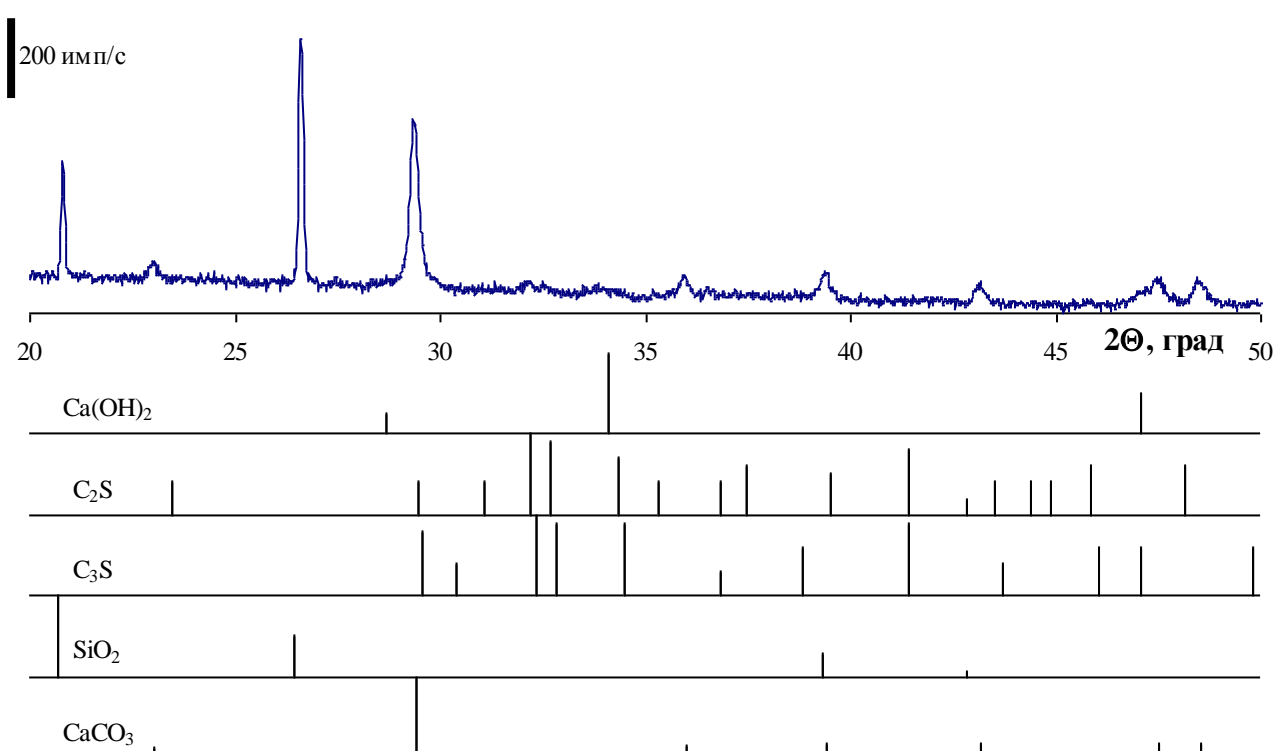


Рис. 5.1.17. Рентгенограмма состава № 8 (контроль – 55% песка, без модификаторов)

Анализ результатов для контрольного и модифицированных цементных композитов указывает на многофазность полученной системы (табл. 5.1.3). Для всех исследуемых композитов имеются дифракционные максимумы от кварца (входит в состав песка, $d_{\text{HKL}}=4.26, 3.35, 2.28 \text{ \AA}$) и непрогидратированных минералов портландцементного клинкера: C_3S – алита ($d_{\text{HKL}}=3,04; 2,77; 2,74; 2,45; 2,09; 1,93 \text{ \AA}$) и C_2S – белита ($d_{\text{HKL}}=3,35; 3,04; 2,77, 2,74; 2,49; 2,46; 2,28; 2,09 \text{ \AA}$). Кроме того, указывается на возможность присутствия кальцита ($d_{\text{HKL}}=3.86$,

3.04, 2.49, 2.28, 2.09 Å) и гидратных новообразований $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d_{\text{HKL}}=2,648$; 1,927Å).

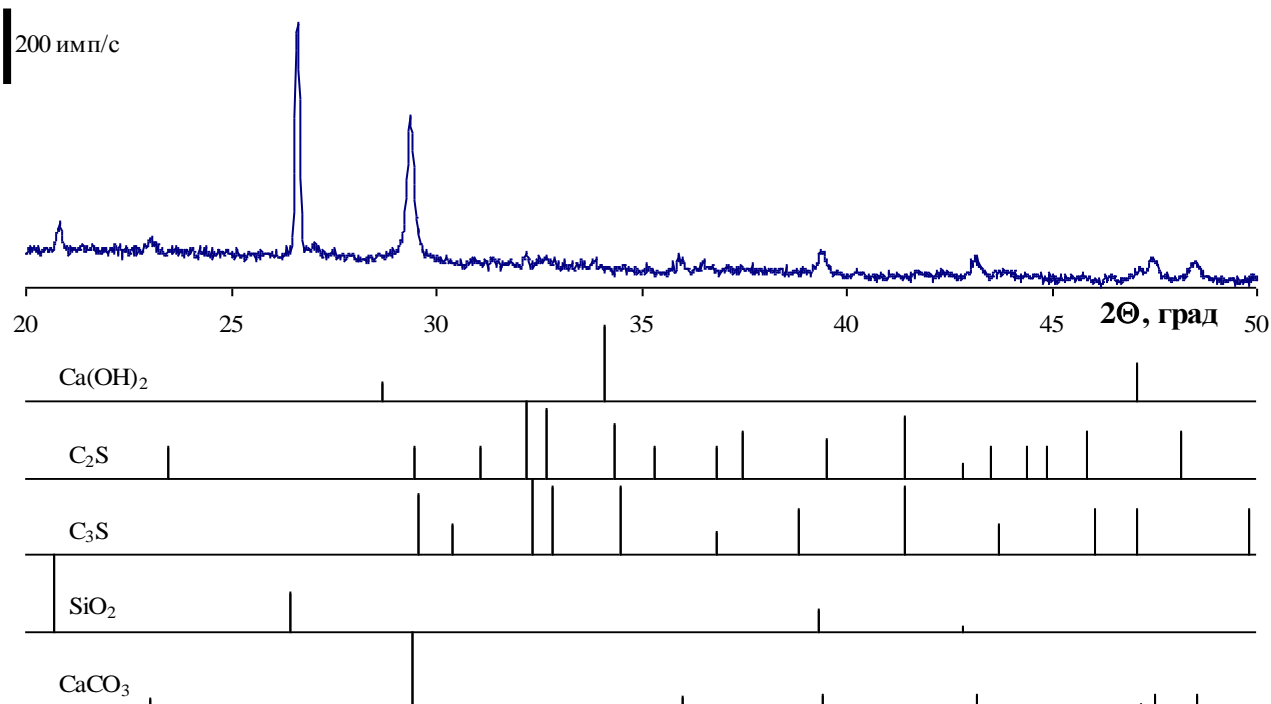


Рис. 5.1.18. Рентгенограмма состава № 7 (55% песка, 15% МК от массы вяжущего, режим помола 2)

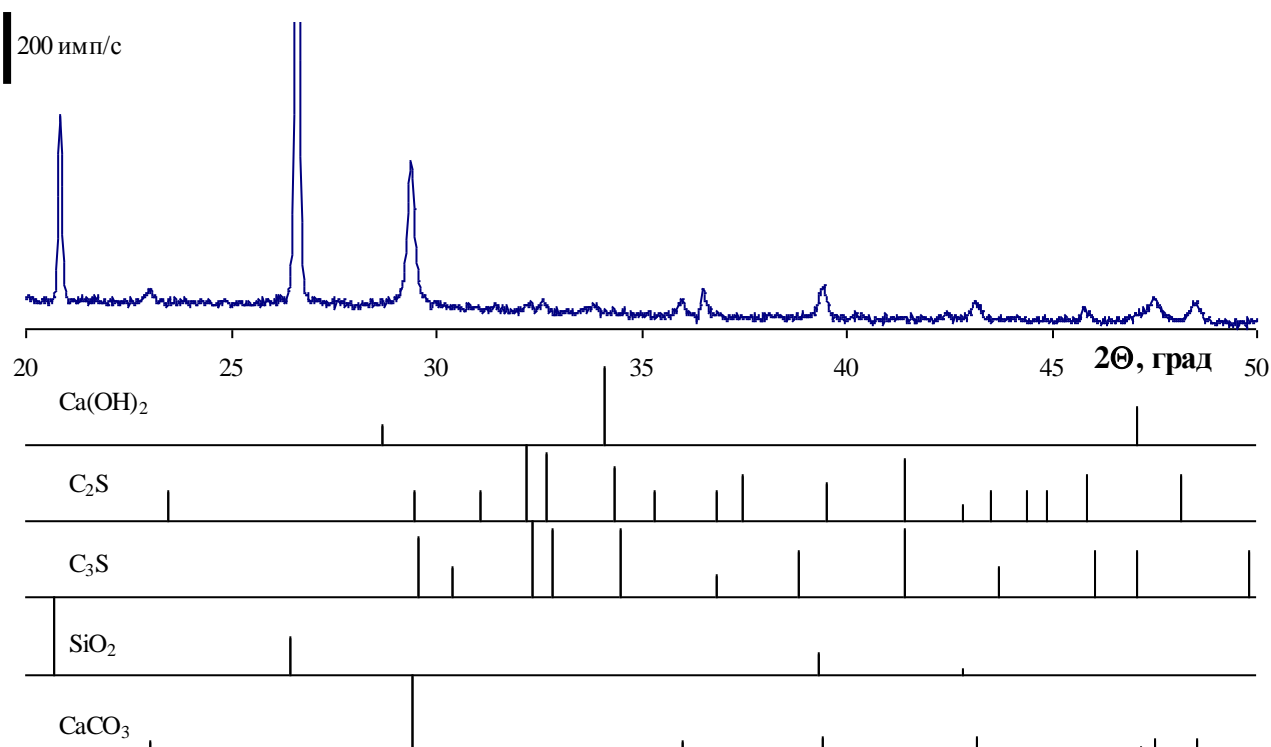


Рис. 5.1.19. Рентгенограмма состава № 11 (55% песка, 15% МК + 0,8% Melflux 1641 F от массы вяжущего, режим помола 2)

Гидрат окись кальция особенно выделяется для составов №11 и 31. Для цементных композитов №7 и 31 (и не проявляется для других составов) выде-

ляется дифракционный максимум при брэгговском угле $2\Theta=27^\circ$ ($d_{\text{HKL}}=3,29 \text{ \AA}$).
 Данный максимум, предположительно, соответствует C-S-H (I) ($d_{\text{HKL}}=3,61$;
 $3,29$; $2,81 \text{ \AA}$).

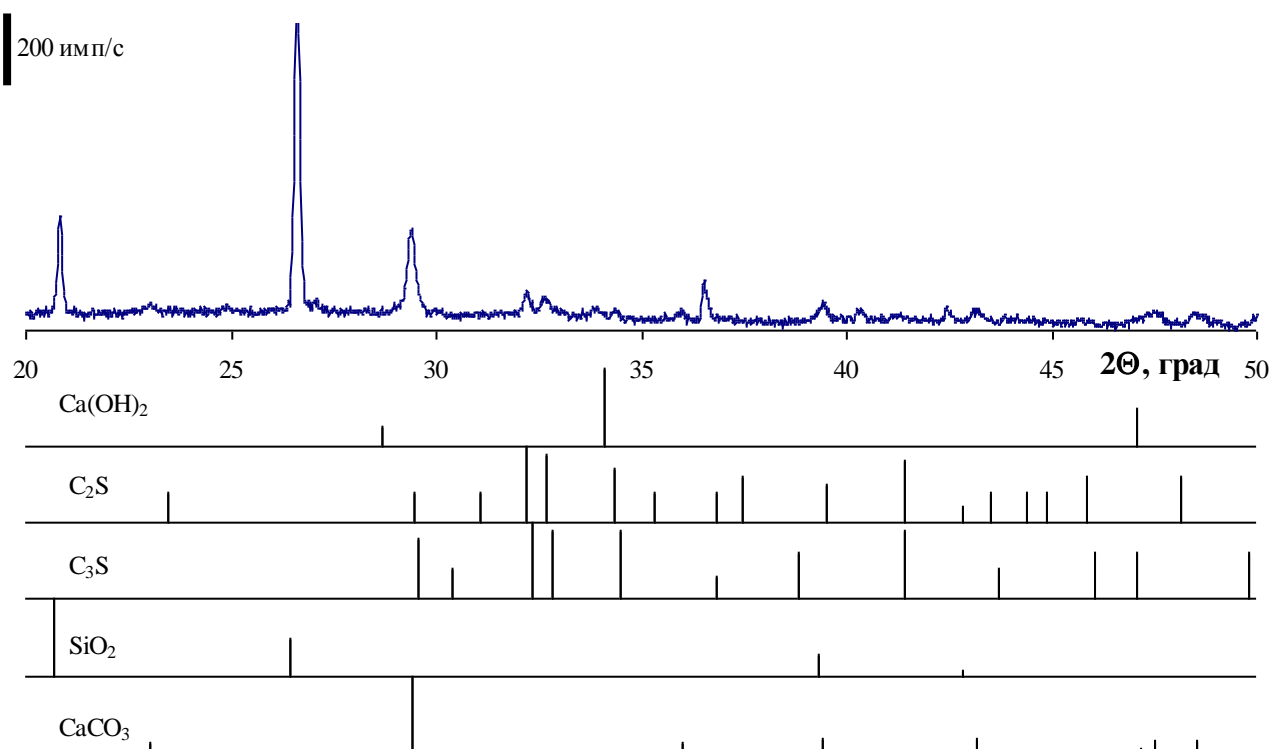


Рис. 5.1.20. Рентгенограмма состава № 31
 (55% песка, 5% ВМК от массы вяжущего, режим помола 2)

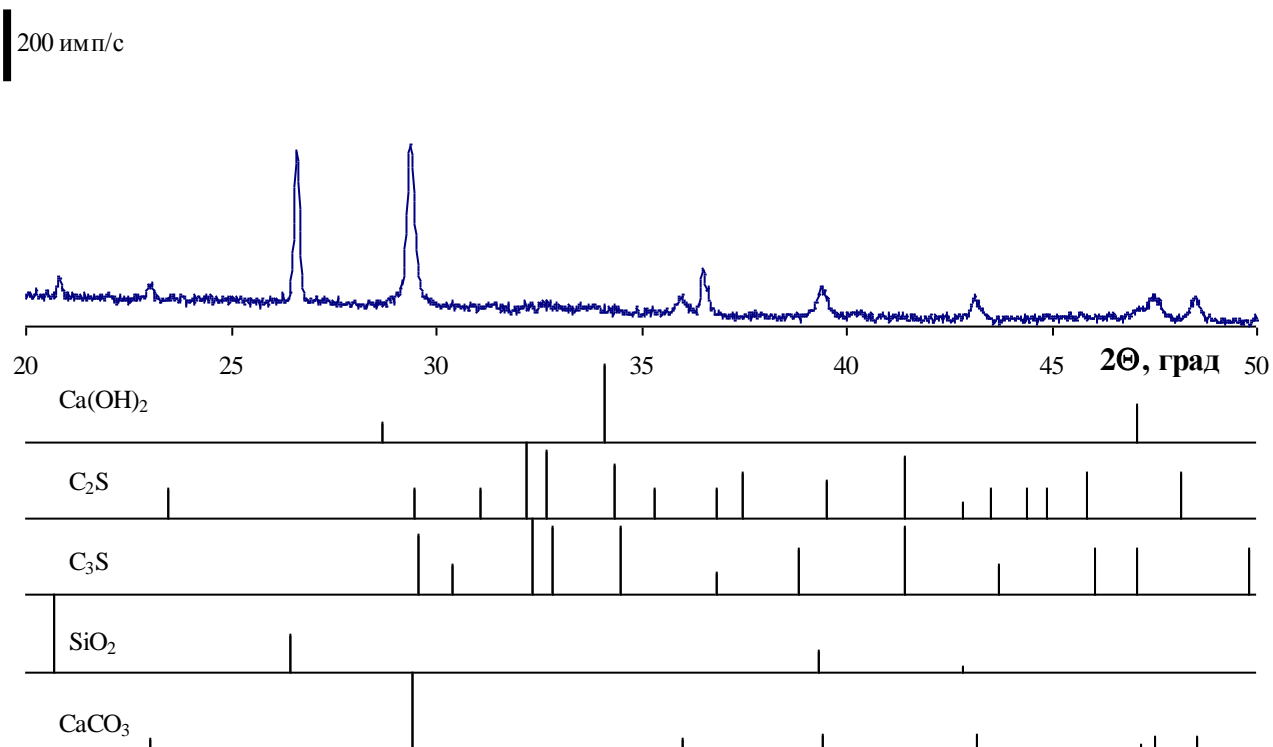


Рис. 5.1.21. Рентгенограмма состава № 29
 (55% песка, 5% ВМК + 0,8% Melflux 1641 F от массы вяжущего, режим помола 2)

Таблица 5.1.3

№ п/п	d, Å	2Θ, град	I, имп/с	b, град	SiO ₂	CaCO ₃	C ₂ S	C ₃ S	Ca(OH) ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав 8 (контроль) – 55% песка, без модификаторов									
1	4.2696	20.8016	1802.7	0.071	+				
2	3.8709	23.005	513.8	0.193		+			
3	3.3493	26.6032	4537.1	0.082	+		+		
4	3.0428	29.3914	6221.2	0.218		+	+	+	
5	2.7823	32.1705	246.6	0.14			+	+	
6	2.7529	32.5147	299.5	0.14			+	+	
7	2.6538	33.7753	212.1	0.14					+
8	2.4999	35.962	670.9	0.198		+			
9	2.4591	36.5254	279.1	0.14			+	+	
10	2.288	39.3732	1043.1	0.218	+	+	+		
11	2.1004	43.1524	650.3	0.212		+	+		
12	1.9809	45.8046	1.3	0.14			+	+	
13	1.9315	47.0793	437.3	0.259		+		+	+
14	1.9152	47.4628	1386.3	0.369		+			
15	1.8785	48.5025	1127.2	0.29			+	+	
Состав 7 – 55% песка, 15% МК от массы вяжущего, режим помола 2									
1	4.2669	20.808	428.3	0.092	+				
2	3.8625	23.0491	389.1	0.183		+			
3	3.3478	26.6019	4268.7	0.08	+		+		
4	3.2971	27.0324	232.6	0.14					
5	3.0416	29.3715	4434.3	0.168		+	+	+	
6	2.779	32.1916	183.2	0.082			+	+	
7	2.7377	32.698	370.6	0.14			+	+	
8	2.4999	35.9541	258.9	0.074		+	+		
9	2.4596	36.5457	144.3	0.062			+	+	
10	2.2866	39.3948	765.3	0.171	+	+	+		
11	2.0974	43.1579	642	0.181		+	+	+	
12	1.9264	47.1863	409.6	0.14		+		+	
13	1.9162	47.436	773	0.14		+			
14	1.8766	48.4839	856.8	0.276				+	
Состав 11 – 55% песка, 15% МК + 0,8% Melflux 1641 F от массы вяжущего, режим помола 2									
1	4.2618	20.8271	3237.8	0.076	+				
2	3.8622	22.989	371	0.182		+			
3	3.3496	26.5971	12008	0.085	+		+		
4	3.0398	29.3833	4298.8	0.163		+	+	+	
5	2.7764	32.2518	223.8	0.14			+	+	
6	2.745	32.5692	229.4	0.102			+	+	
7	2.6483	33.8473	293.7	0.14					+
8	2.4956	35.982	428.1	0.142		+			
9	2.4594	36.5134	550.5	0.086			+	+	
10	2.2833	39.4069	1019.9	0.165	+	+	+		
11	2.0964	43.1507	556.9	0.139		+	+		
12	1.981	45.8275	336.2	0.105			+	+	
13	1.927	47.1715	256.3	0.14		+		+	+
14	1.913	47.4566	959.3	0.289		+			
15	1.8759	48.4959	690.2	0.188			+	+	

продолжение таблиц 5.1.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав 31 – 55% песка, 5% ВМК от массы вяжущего, режим помола 2									
1	4.2618	20.818	1787.2	0.085	+				
2	3.8605	23.0377	316	0.14		+			
3	3.3494	26.625	8311.2	0.14	+		+		
4	3.0399	29.3888	3021.5	0.2		+	+	+	
5	2.781	32.2274	658.1	0.144			+	+	
6	2.7439	32.6556	813.8	0.302			+	+	
7	2.645	33.8901	298	0.14					+
8	2.6096	34.3521	275.3	0.14			+	+	
9	2.4951	36.0063	347.7	0.14		+			
10	2.458	36.5396	805.2	0.085			+	+	
11	2.2839	39.4167	515.8	0.161	+	+	+		
12	2.238	40.2803	427.6	0.14					
13	2.1891	41.2125	225.6	0.14			+	+	
14	2.129	42.4726	499.9	0.14	+	+	+		
15	2.0989	43.1706	460.2	0.243		+	+		
16	1.9277	47.1439	265.6	0.14				+	+
17	1.9175	47.4032	225.7	0.14		+			
18	1.9107	47.5983	386.4	0.14		+	+		
19	1.876	48.5399	603.7	0.329		+	+		
Состав 29 – 55% песка, 5% ВМК + 0,8% Melflux 1641 F от массы вяжущего, режим помола 2									
1	4.2681	20.8132	383.8	0.089	+				
2	3.8616	23.0154	353.3	0.125		+	+		
3	3.3493	26.5974	3195.9	0.093	+		+		
4	3.0419	29.3838	5339.5	0.179		+	+	+	
5	2.4975	35.9877	595.5	0.192		+			
6	2.4605	36.5163	1108.9	0.108			+	+	
7	2.2863	39.4026	1140.8	0.232	+	+	+		
8	2.0976	43.1367	716.3	0.157		+	+		
9	1.9305	47.1608	554.8	0.303		+		+	
10	1.9155	47.507	1010.1	0.244		+			
11	1.8758	48.4828	836.4	0.196			+	+	

Полученные в ходе проведенных исследований результаты показывают целесообразность использования механической активации поликомпонентных цементных смесей совместно с функциональными добавками (МД, пластификатор, АНКУ). Механоактивация позволяет увеличить количество дефектов на поверхности частиц, приводя к формированию дополнительных новообразований при гидратации цемента. Это позволяет регулировать кинетику твердения, существенно снизить водопотребность смесей, и, как следствие, приводит к увеличению прочности и плотности цементных композитов.

5.2. Оптимизация составов сухих строительных смесей с полифункциональными добавками

При разработке и исследовании строительных материалов на основе многокомпонентных систем (особенно, содержащих техногенные сырьевые компоненты), подвергающихся технологическим воздействиям по сложным режимам, целесообразно построение экспериментально-статистических (ЭС) моделей. ЭС-модели позволяют получать новую научную и инженерную информацию с помощью методов компьютерного строительного материаловедения [143]. Разработанная Одесской школой материаловедения под руководством Виталия Анатольевича Вознесенского методология исследования и проектирования строительных материалов на основе концепции полей свойств позволяет получать новую информацию о материалах и находить рецептурно-технологические решения с помощью вычислительных экспериментов.

Особую роль в технологических задачах играет поверхность, соответствующая требуемому уровню $Y = Y_{\text{треб.}}$. Это граница, которая делит поле на две области – область допустимых решений ($Y \geq Y_{\text{треб.}}$) и запрещенную область ($Y < Y_{\text{треб.}}$). Объем допустимой области Ω ($0 \leq \Omega \leq 100\%$) характеризует устойчивость технологии и является одним из основных обобщающих показателей полей свойств материала. Чем ближе значение Ω к нулю, тем сложнее (или дороже) технологу реализовать выбранное в этой области эффективное решение [144].

Величина Ω определяется по формуле:

$$\Omega = \frac{n}{N} \cdot 100\% , \quad (5.2.1)$$

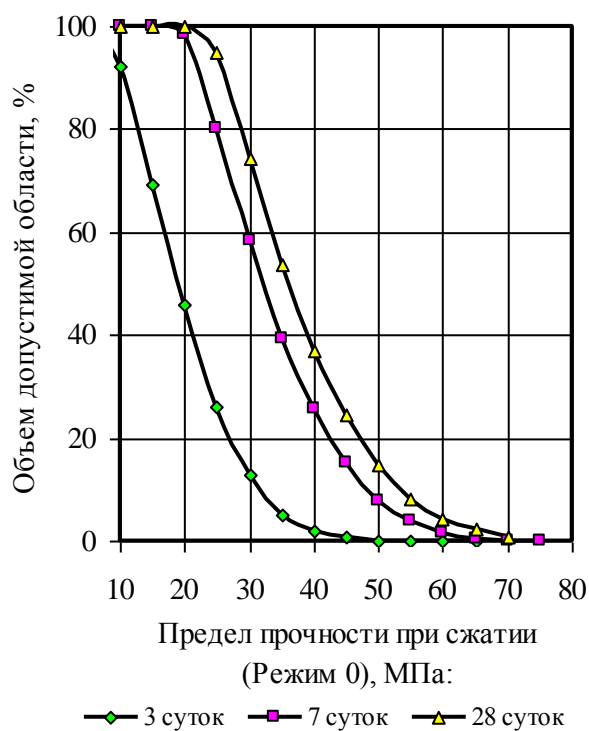
где n – количество значений, удовлетворяющих заданному условию ($Y \geq Y_{\text{треб.}}$); N – общее количество значений.

Для подсчета объема допустимой области в исследуемом диапазоне генерировалось около 4000 точек. Затем проводился расчет предсказанных значе-

ний критериев оптимизации, сортировка и подсчет количества величин, удовлетворяющих условию ($Y \geq Y_{треб.}$).

Анализ изменения объема допустимой области при исследовании модифицированных цементных растворов показал, что составы с метакаолином обладают большей прочностью и плотностью по сравнению с составами, содержащими микрокремнезем (рис. 5.2.1 – 5.2.3). В возрасте 3-х суток около 90% возможных составов с ВМК имеют прочность не менее 22, а с МК – 10 МПа; в возрасте 7 суток, соответственно, 25 и 20 МПа; в возрасте 28 суток – 35 и 22 МПа.

а)



б)

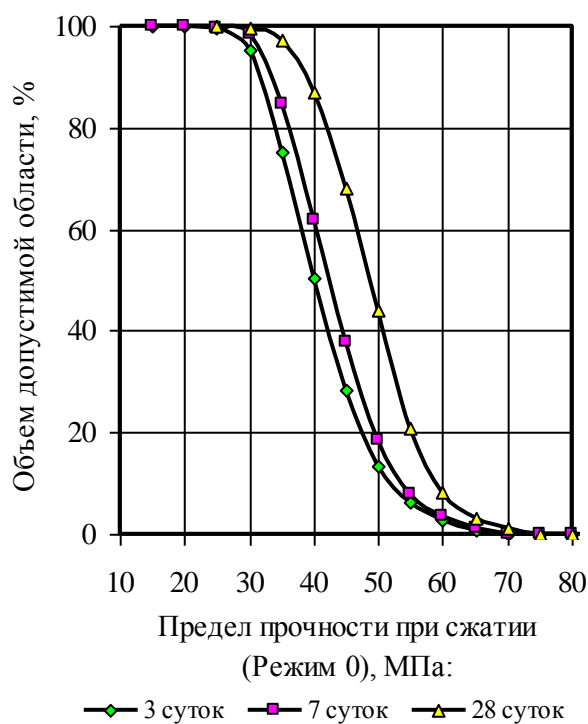


Рис. 5.2.1. Объем допустимой области предела прочности при сжатии (режим 0): а – составы с МК; б – составы с ВМК

Полученные результаты подтверждают перспективность использования используемых минеральных добавок в качестве пуццолановых модификаторов в высокоподвижных (самонивелирующихся) сухих смесях для снижения расхода вяжущего, а также для стабилизации смеси и предотвращения ее водоотделения и высолообразования. По своей химической природе ВМК существенно отличается от МК, представляя собой искусственный экологически чистый материал, продукт дегидратации каолиновой глины. Частицы высокоактивного

микрокремнезема со средним размером от 1 до 5 мкм имеют пластинчатую форму и более высокую удельную поверхность, достигающую 30 м²/г [145].

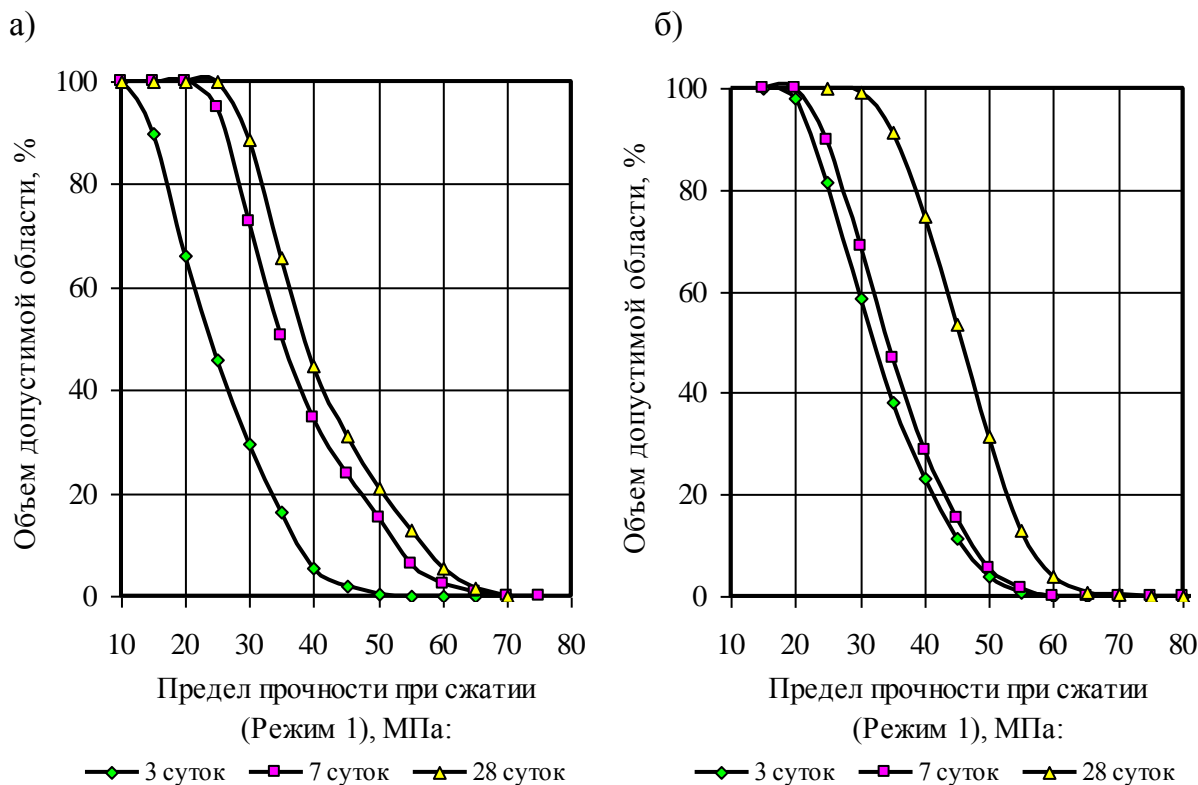


Рис. 5.2.2. Объем допустимой области предела прочности при сжатии (режим 1): а – составы с МК; б – составы с ВМК

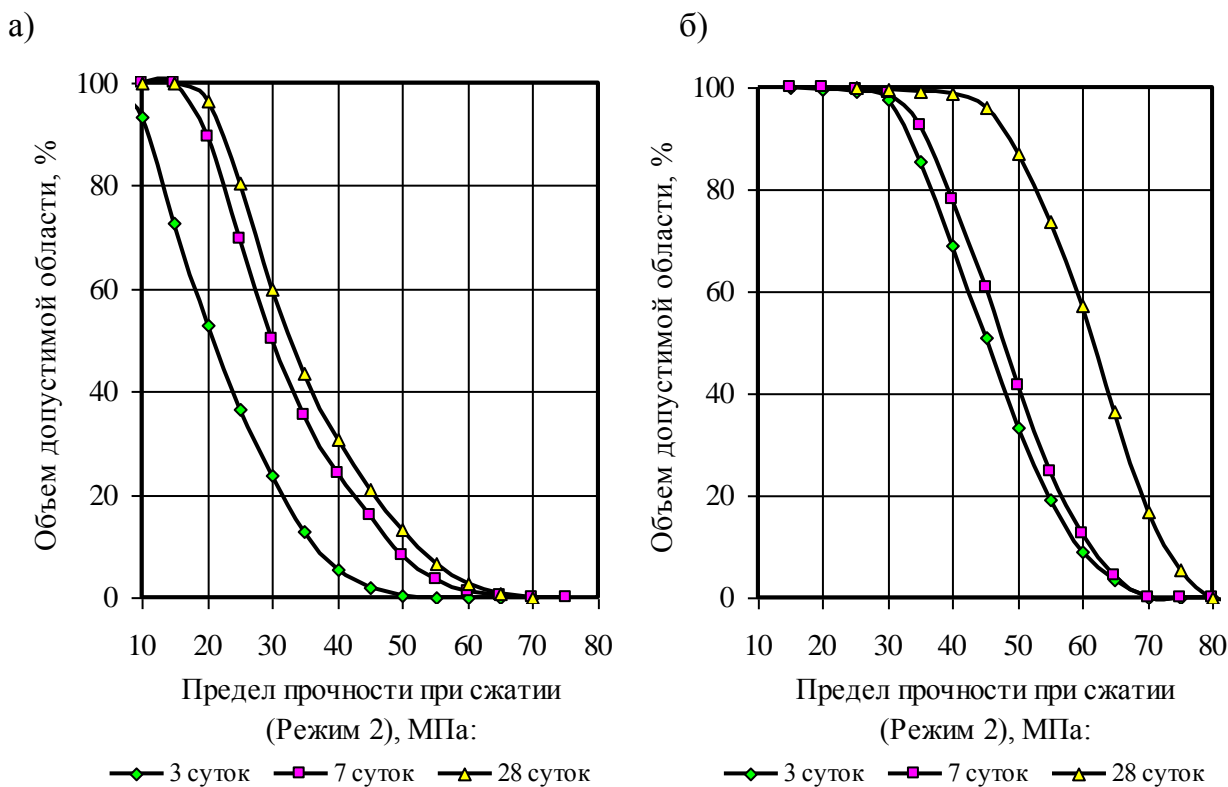


Рис. 5.2.3. Объем допустимой области предела прочности при сжатии (режим 2): а – составы с МК; б – составы с ВМК

Вследствие механической активации на поверхности минеральных наполнителей концентрируется дополнительная энергия в виде дефектов или других изменений, которые позволяют снизить энергию активации последующего химического превращения. В отличие от микрокремнезема, метакаолин состоит из менее твердых частиц пластинчатой формы, что, предположительно, и позволяет достичь большего прироста прочности при механической активации смеси. Наибольшая прочность для составов, содержащих ВМК, получена при 2-ом режиме (рис. 5.2.3, б); для составов с микрокремнеземом – при 1-ом режиме помола (рис. 5.2.2, а).

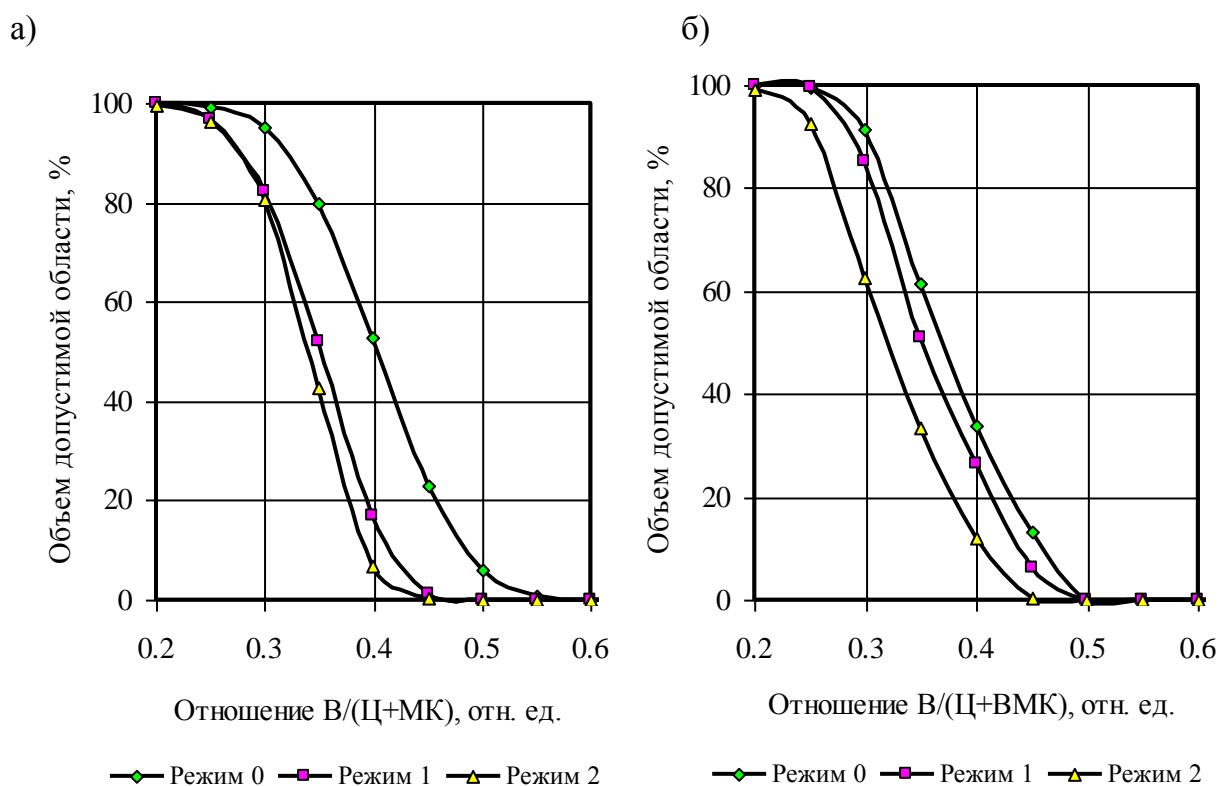


Рис. 5.2.4. Объем допустимой области водопотребности:
а – составы с МК; б – составы с ВМК

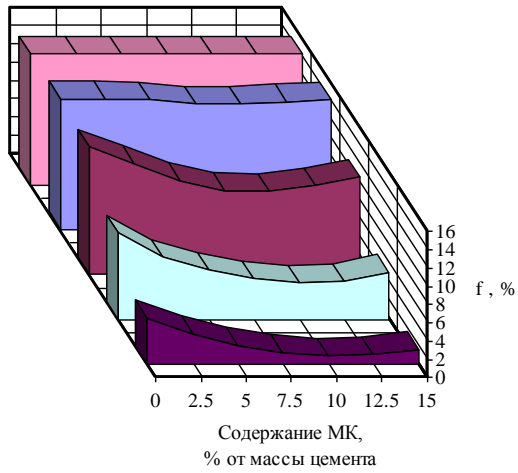
Ультрадисперсный размер частиц минеральных добавок обуславливает их высокую водопотребность и загущающую способность в цементных растворах и бетонах, что приводит к необходимости введения в их состав пластификаторов для компенсации загущающего эффекта. Приведенные в главе 4 результаты исследований показали, что введение в состав цементных композиций поликарбоксилатного пластификатора Melflux 1641 F до 0,8% от массы вяжущего позволяет значительно (до 40%) снизить водопотребность составов с минераль-

ными добавками. Анализ влияния механической активации смесей показал возможность дальнейшего снижения их водопотребности (рис. 5.2.4). Наибольший эффект снижения водопотребности за счет механической активации зафиксирован для составов, содержащих микрокремнезем. Однако, в целом, по абсолютным значениям составы с ВМК, обладают более низкой водопотребностью. В среднем, механическая активация позволила уменьшить водопотребность, соответственно для 1-го и 2-го режимов помола, для составов с МК на 13 и 15%, для составов с ВМК – на 4 и 13%.

По результатам ЭС-моделирования были построены полигоны распределения уровней факторов модифицированных цементных растворов (рис. 5.2.5 – 5.2.8), что позволило проследить изменение полей предела прочности при сжатии в зависимости от требуемой характеристики и варьируемых параметров. Установлено, что при 10%-ном содержании МК от массы вяжущего наблюдается уменьшение числа компромиссных составов (рис. 5.2.5, а, в, д) с последующим незначительным его повышением при увеличении концентрации данной минеральной добавки более 10%. Подобный характер изменения полей предела прочности наблюдается и для составов с ВМК; минимум числа компромиссных составов с метаксаолином зафиксирован в интервале 2 ÷ 3% от массы вяжущего (рис. 5.2.5, б, г, е).

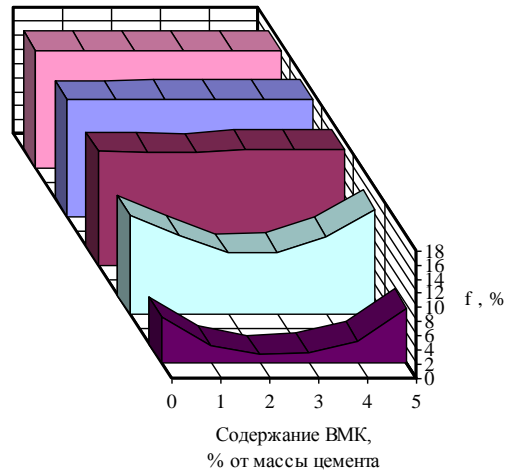
Увеличение содержания кварцевого песка с 55 до 75% от массы ТФ приводит к существенному снижению числа компромиссных составов (рис. 5.2.6). Однако для составов с метаксаолином при использовании режима помола 2 (рис. 5.2.6, е) получено значительно большее число цементных композитов с пределом прочности при сжатии более 60 МПа, чем для других режимах механической активации. Это подтверждает большую эффективность от введения в составы ССС метаксаолина по сравнению с микрокремнеземом.

а)



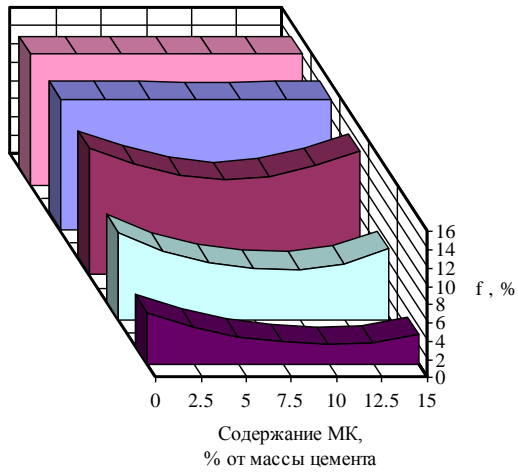
Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 0),
МПа, более: ■ 50 □ 40 ■ 30 ■ 20 ■ 10

б)



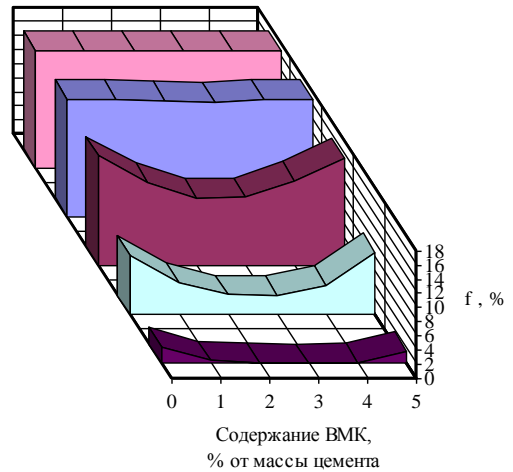
Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 0),
МПа, более: ■ 60 □ 50 ■ 40 ■ 30 ■ 20

в)



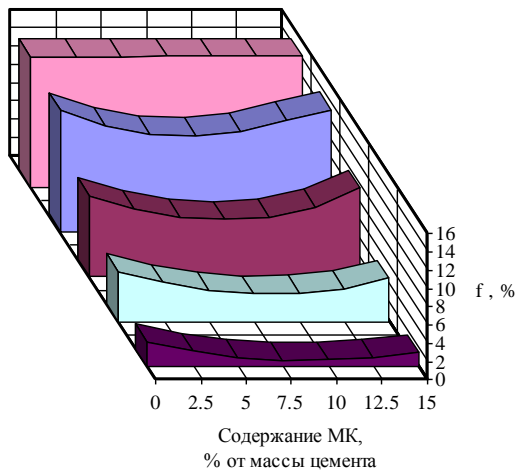
Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 1),
МПа, более: ■ 50 □ 40 ■ 30 ■ 20 ■ 10

г)



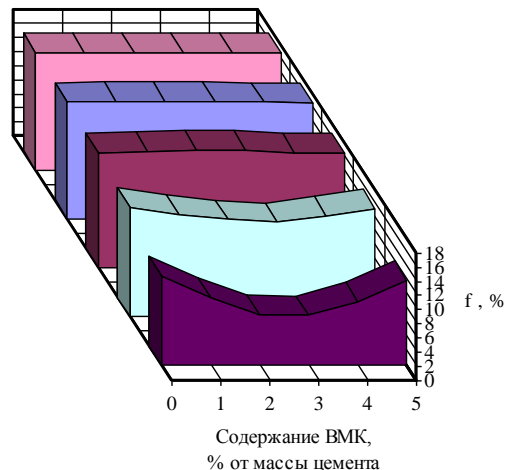
Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 1),
МПа, более: ■ 60 □ 50 ■ 40 ■ 30 ■ 20

д)



Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 2),
МПа, более: ■ 50 □ 40 ■ 30 ■ 20 ■ 10

е)



Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 2),
МПа, более: ■ 60 □ 50 ■ 40 ■ 30 ■ 20

Рис. 5.2.5. Полигоны распределения уровней факторов модифицированных цементных растворов (предел прочности при сжатии, 28 суток) в зависимости от содержания минеральных добавок (а, в, д – МК; б, г, е – ВМК) и режима помола: а, б – режим 0; в, г – режим 1; д, е – режим 2

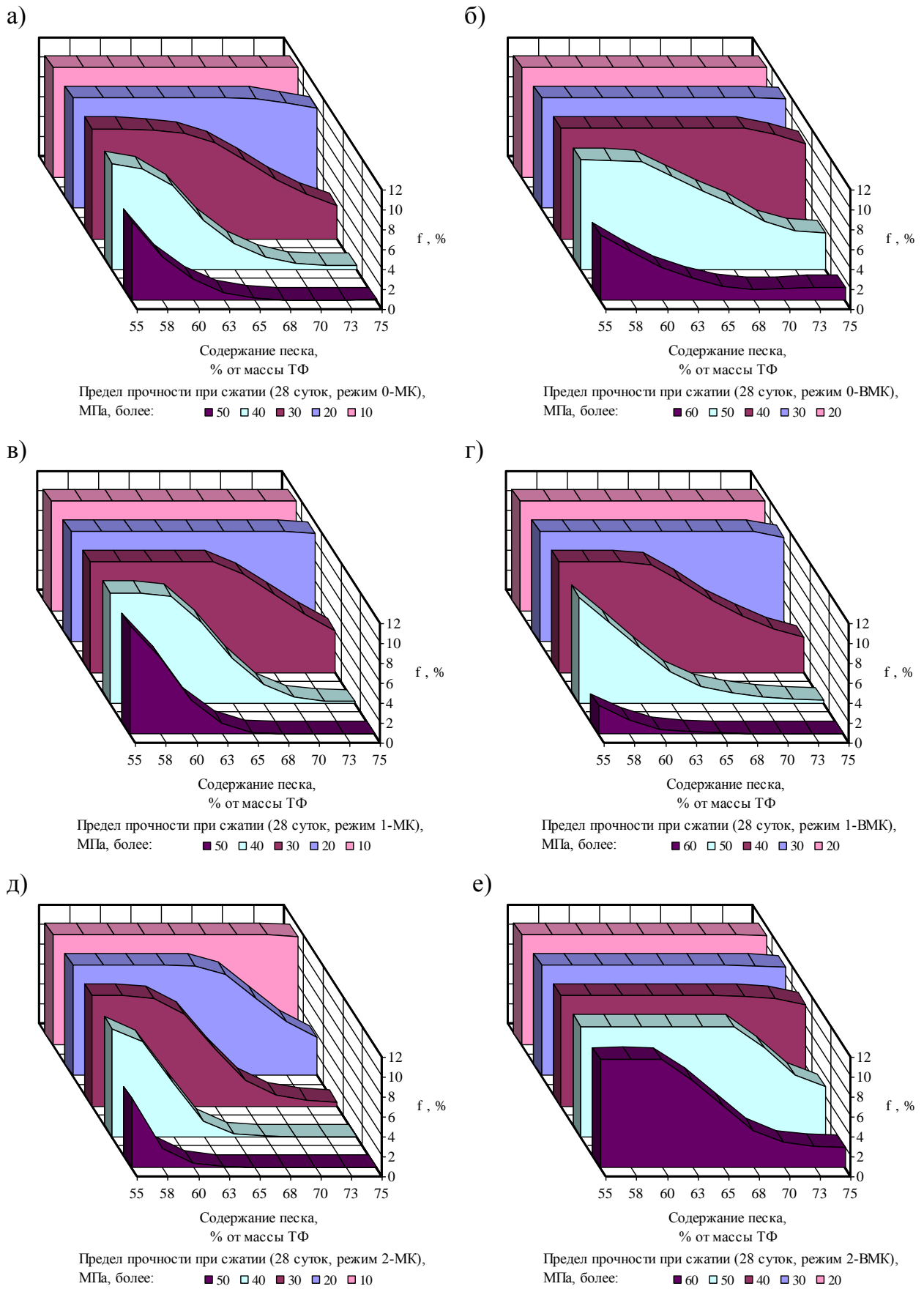


Рис. 5.2.6. Полигоны распределения уровней факторов модифицированных цементных растворов (предел прочности при сжатии, 28 суток) в зависимости от содержания песка (а, в, д – МК; б, г, е – ВМК) и режима помолы: а, б – режим 0; в, г – режим 1; д, е – режим 2

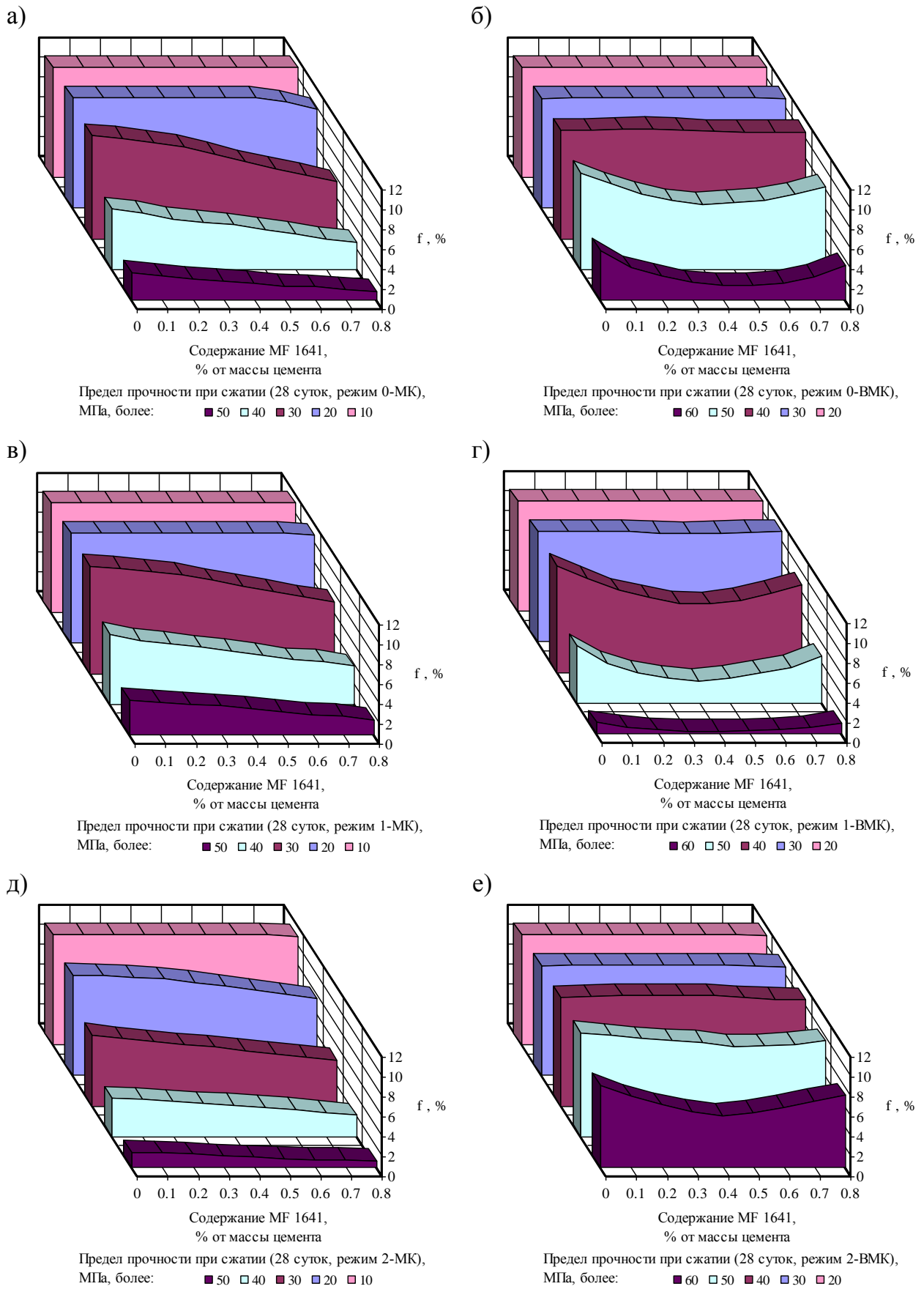
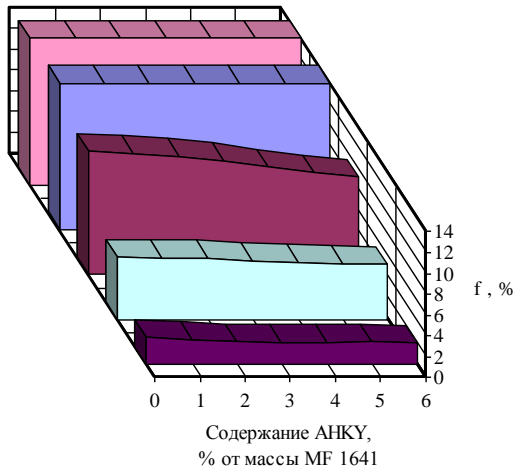


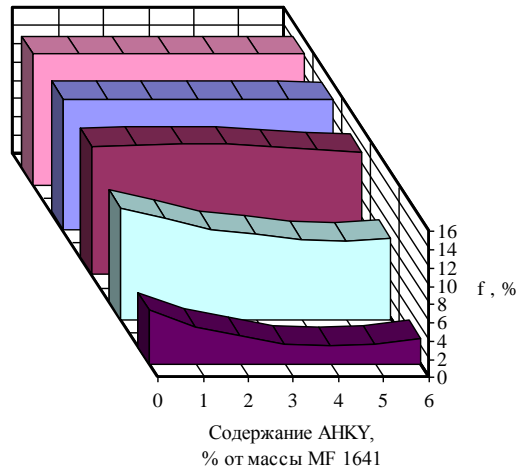
Рис. 5.2.7. Полигоны распределения уровней факторов модифицированных цементных растворов (предел прочности при сжатии, 28 суток) в зависимости от содержания минеральных добавок (а, в, д – МК; б, г, е – ВМК) и режима помола: а, б – режим 0; в, г–режим 1; д, е – режим 2

а)



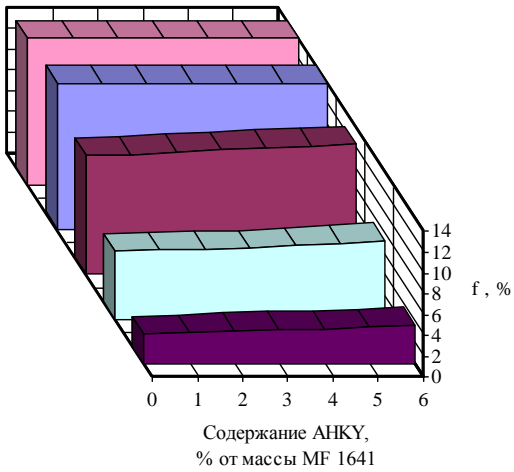
Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 0-МК), МПа, более: ■ 50 □ 40 ■ 30 □ 20 ■ 10

б)



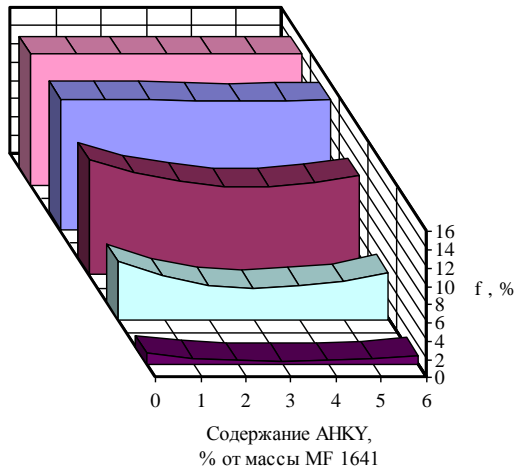
Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 0-ВМК), МПа, более: ■ 60 □ 50 ■ 40 □ 30 ■ 20

в)



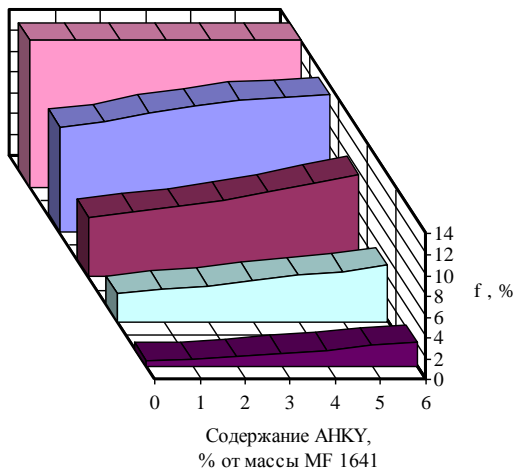
Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 1-МК), МПа, более: ■ 50 □ 40 ■ 30 □ 20 ■ 10

г)



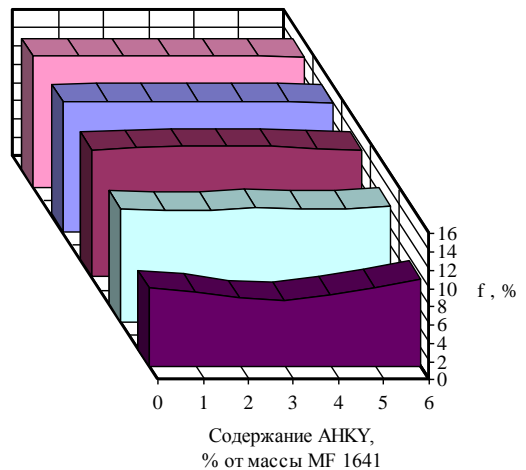
Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 1-ВМК), МПа, более: ■ 60 □ 50 ■ 40 □ 30 ■ 20

д)



Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 2-МК), МПа, более: ■ 50 □ 40 ■ 30 □ 20 ■ 10

е)



Предел прочности при сжатии (28 суток, режим 2-ВМК), МПа, более: ■ 60 □ 50 ■ 40 □ 30 ■ 20

Рис. 5.2.8. Полигоны распределения уровней факторов модифицированных цементных растворов (предел прочности при сжатии, 28 суток) в зависимости от содержания минеральных добавок (а, в, д – МК; б, г, е – ВМК) и режима помола: а, б – режим 0; в, г – режим 1; д, е – режим 2

Из анализа полигонов, представленных на рис. 5.2.7, установлено, что повышение концентрации поликарбоксилатного пластификатора Melflux1641 F для составов с микрокремнеземом приводит к снижению количества цементных композиций с требуемыми прочностными характеристиками. Определенный эффект при использовании данной минеральной добавки зафиксирован для режима помола 1 (рис. 5.2.7, в). Механоактивация ССС по режиму 2 в присутствии МК не дала положительных результатов (рис. 5.2.7., д). Для составов с ВМК наименьшее число компромиссных составов зафиксировано в интервале 0.4÷0.5% от массы вяжущего (рис. 5.2.7, б, г, е). Наибольший эффект при введении метакаолина получен для 2-го режима механоактивации (рис. 5.2.7, е).

Наибольший эффект от введения модификатора АНКУ для композитов с микрокремнеземом проявляется при режиме помола 1 (рис. 5.2.9, в), увеличиваясь с повышением его концентрации до максимального содержания (6% от массы MF 1641). Повышение наномодификатора в присутствии ВМК без механической активации составов приводит к снижению числа компромиссных составов (рис. 5.2.8, б), однако после использования режима активации 2 количество композитов с требуемой прочностью при сжатии существенно повышается (рис. 5.2.8, е).

Анализ полигонов распределения уровней факторов модифицированных цементных растворов показал (рис. 5.2.5 – 5.2.8), что правильно выбранный режим механоактивации оказывает положительное влияние на прочностные показатели ССС, расширяя область исследуемых полей и приводя к увеличению числа компромиссных составов. Применение концепции полей свойств материалов позволяет значительно расширить объем извлекаемой из полиномиальных моделей информации, свернутую в них и напрямую недоступную без привлечения компьютерного моделирования.

5.3. Номограммный метод анализа результатов многофакторного эксперимента

В настоящее время разработаны и успешно применяются разнообразные методы обработки и анализа результатов многофакторного эксперимента [146]. Однако увидеть одновременно влияние сочетания всех участвующих в эксперименте независимых переменных факторов на параметр оптимизации, как правило, не представляется возможным. В работе [147] предложен номограммный метод анализа результатов многофакторного эксперимента, представленного в виде уравнения регрессии, адекватно описывающего функцию отклика. С помощью номограмм появляется возможность представить результаты многофакторного эксперимента в графическом виде в двухмерном пространстве. При этом число варьируемых факторов может быть 3, 4, 5 и более.

Рассмотрим возможность построения номограмм для экспериментального исследования составов ССС, результаты которого приведены в параграфе 5.1. Вид используемых полиномиальных уравнений применяемого плана Хартли H_{a5} представлен зависимостями (5.1.1) – (5.1.2).

При использовании традиционных методов графической интерпретации результатов экспериментальных исследований число парных сочетаний для построения изолиний для пяти варьируемых смесевых ($x_1 - x_5$) и одного технологического (x_6) факторов составит $2^6 = 64$ комбинации для каждой исследуемой характеристик. Несомненно, что совместный анализ подобного числа графических зависимостей достаточно сложен, поэтому достаточно часто прибегают к аналитическим методам анализа. Однако решение громоздких уравнений вида, подобного зависимостям (5.1.1) – (5.1.2), достаточно сложно, а задача определения допустимых пределов колебаний исследуемых факторов, при которых параметр оптимизации находится в области заданных значений, практически не решается аналитическим методом [147].

Используемый в работе номограммный метод позволяет увидеть одновременно влияние на исследуемый параметр всех участвующих в полиномиальном уравнении регрессии независимых переменных факторов. Учитывая, что

наилучшие характеристики достигнуты для составов с метакаолином, была выбрана схема построения номограмм для графической интерпретации на плоскости 4 варьируемых факторов (рис. 5.3.1):

- расход ВМК, % от массы вяжущего (x_2);
- содержание песка, % от массы ТФ (x_3);
- содержание МФ 1641, % от массы вяжущего (x_4);
- содержание АНКУ, % от массы МФ 1641 (x_5).

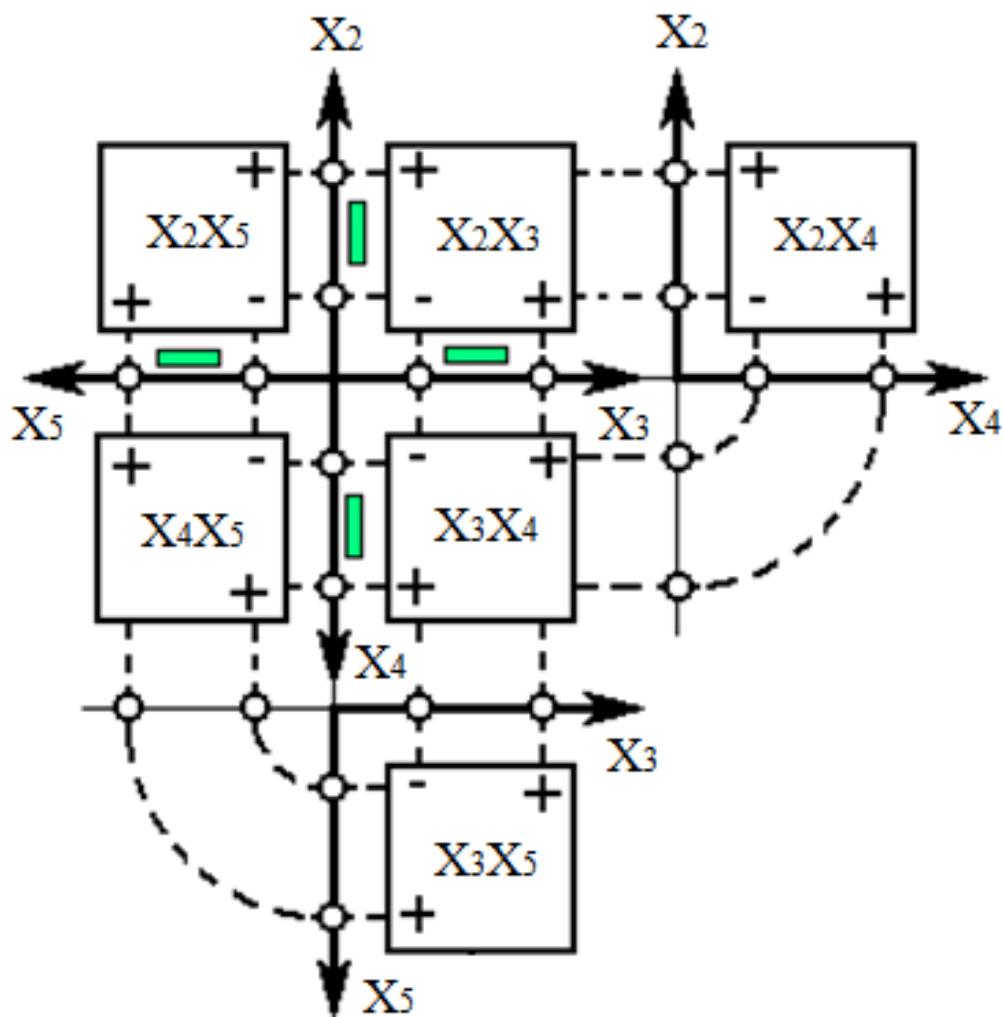
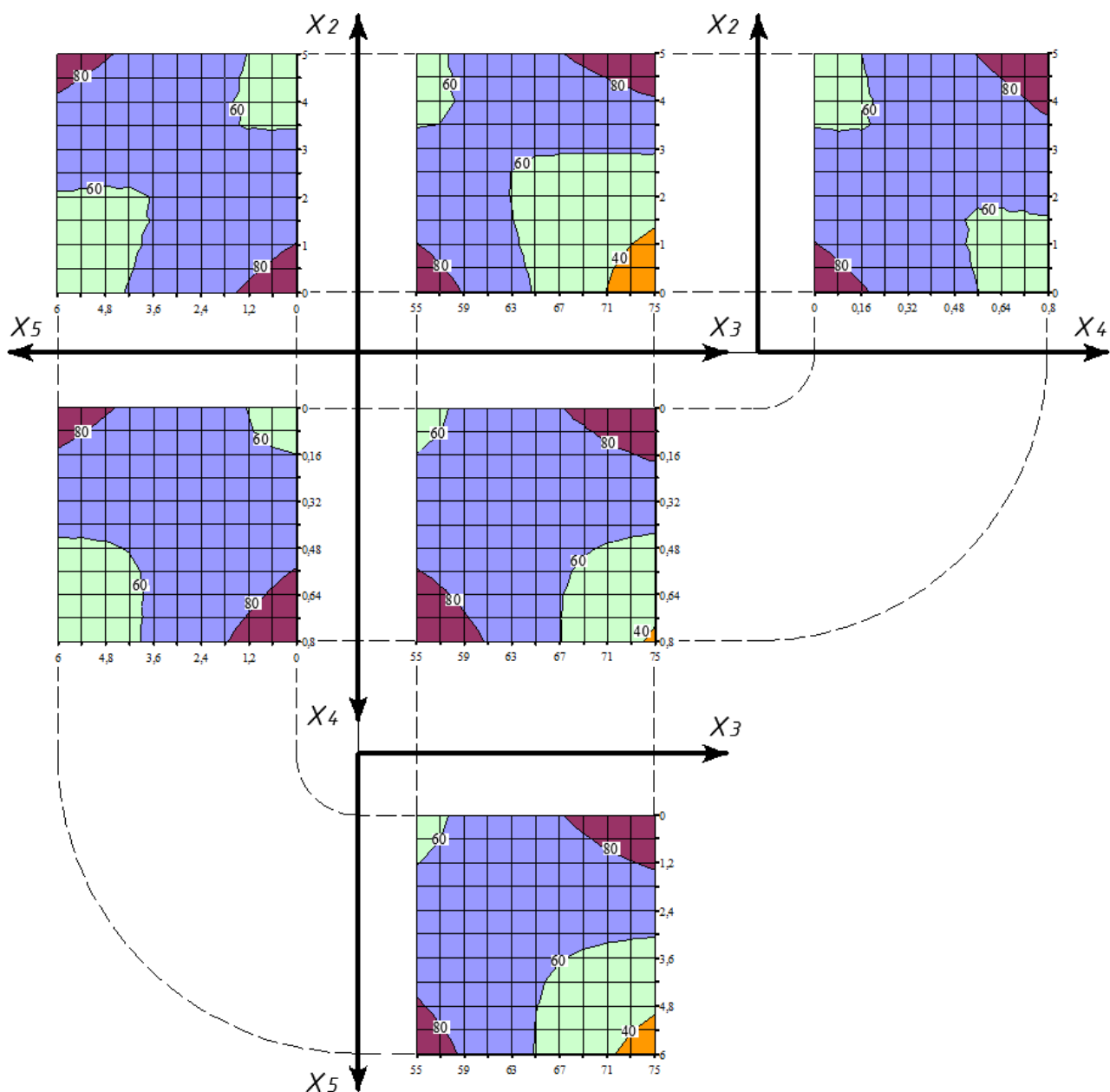


Рис. 5.3.1. Схема построения номограмм для анализа результатов многофакторных экспериментов с алгоритмами планирования типа 2^4 [147]

Построенные для номограммы для предела прочности при сжатии и доли ранней прочности в возрасте 3 суток для составов ССС с минеральной добавкой метакаолин для режимов помола 0 и 2 представлены на рис. 5.3.2 – 5.3.5.

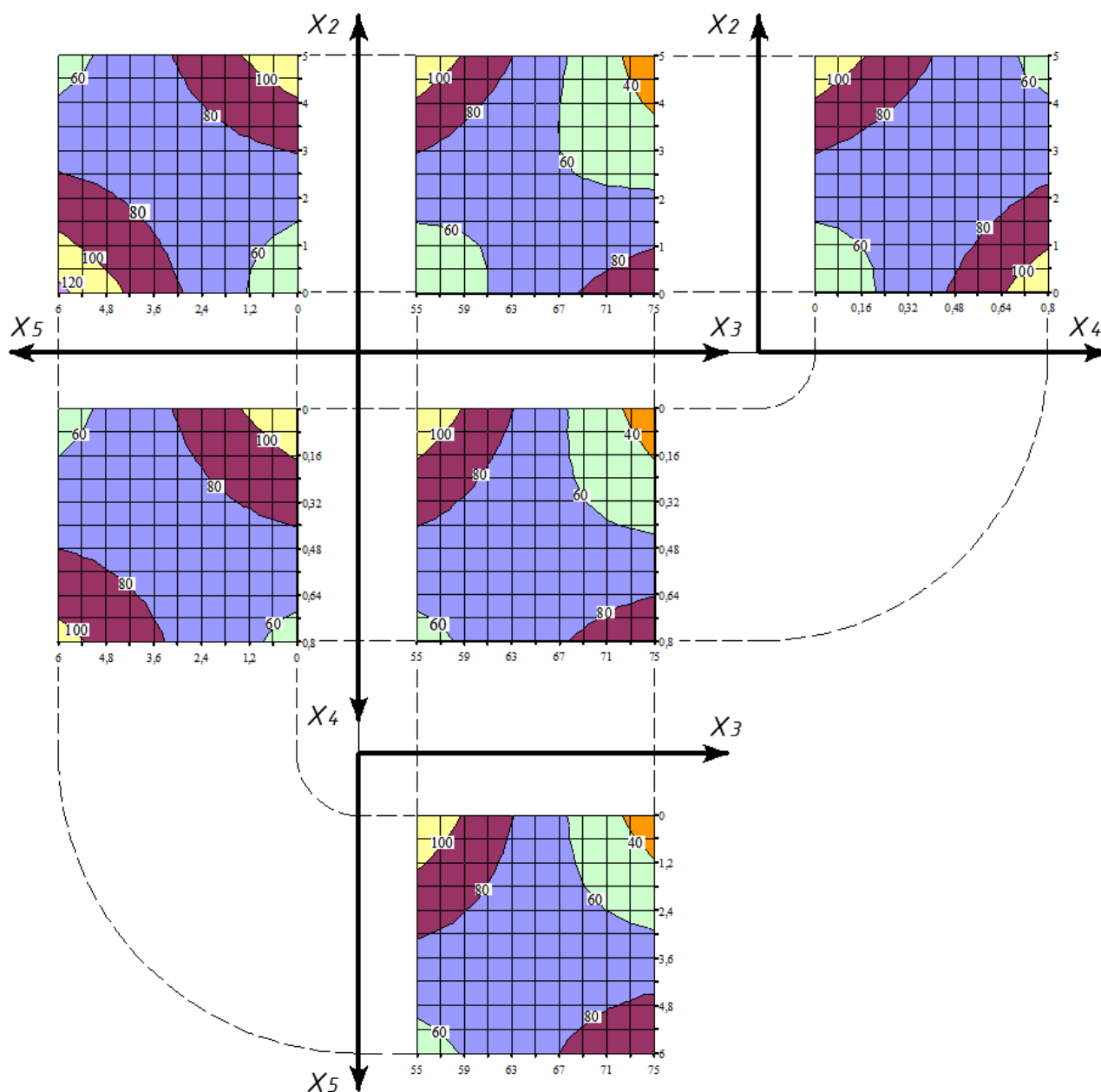


- x_2 – Расход ВМК, % от массы вяжущего;
 x_3 – Содержание песка, % от массы ТФ;
 x_4 – Содержание МФ 1641, % от массы вяжущего;
 x_5 – Содержание АНКУ, % от массы МФ 1641

Рис. 5.3.2. Номограмма изменения предела прочности цементных композитов при сжатии (МПа) в возрасте 28 суток (режим помола 0)

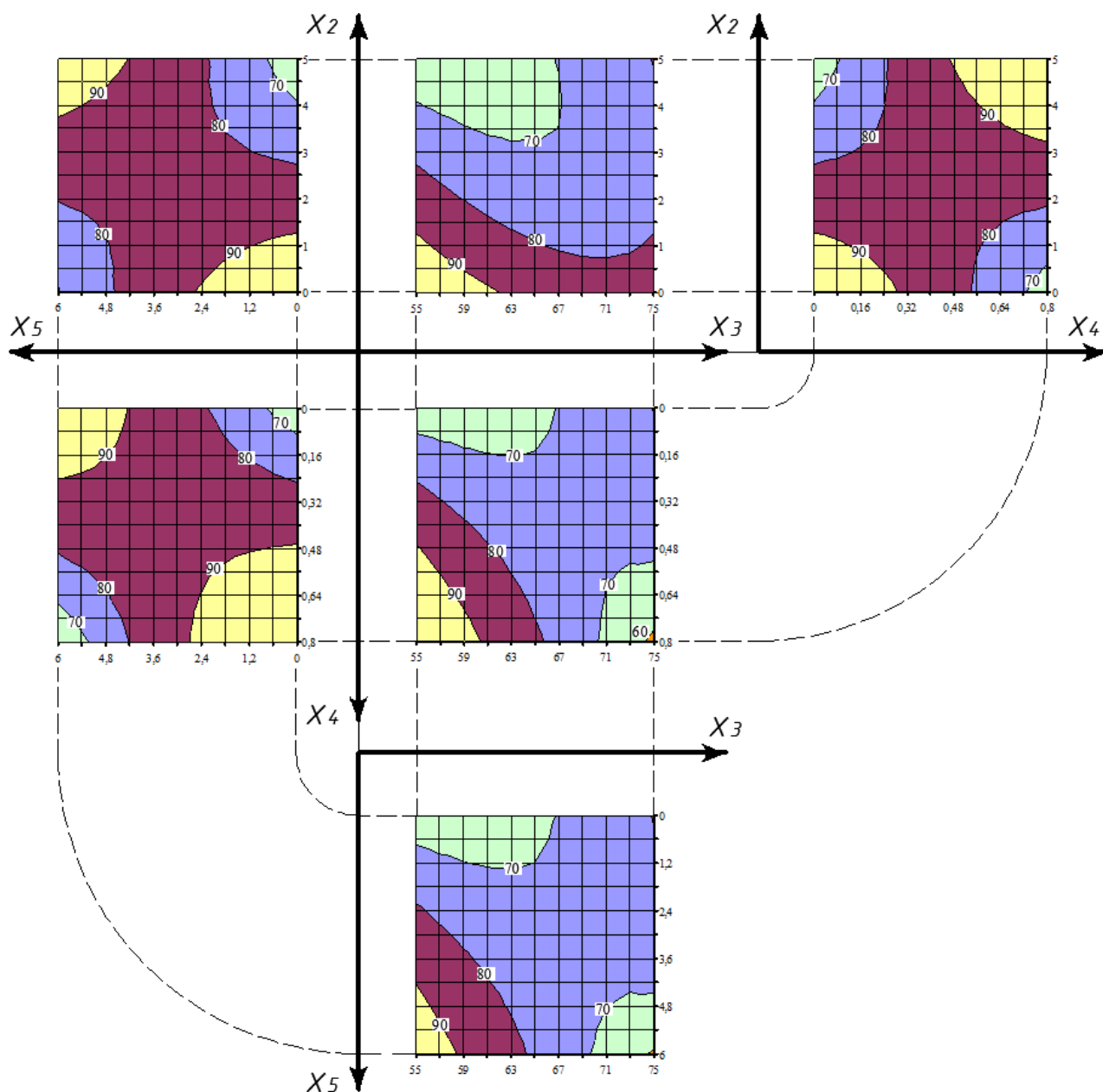
Из анализа рисунков 5.2.2 – 5.2.3 видно, что помол составов ССС по режиму 2 приводит к существенному изменению влияния варьируемых факторов на несущую способность составов ССС при сжатии в возрасте 28 суток. Показана возможность получения составов с более высоким пределом прочности при

сжатии и скоростью набора прочности по сравнению с композитами, получаемыми без применения механической активации.



- x_2 – Расход ВМК, % от массы вяжущего;
- x_3 – Содержание песка, % от массы ТФ;
- x_4 – Содержание МФ 1641, % от массы вяжущего;
- x_5 – Содержание АНКУ, % от массы МФ 1641

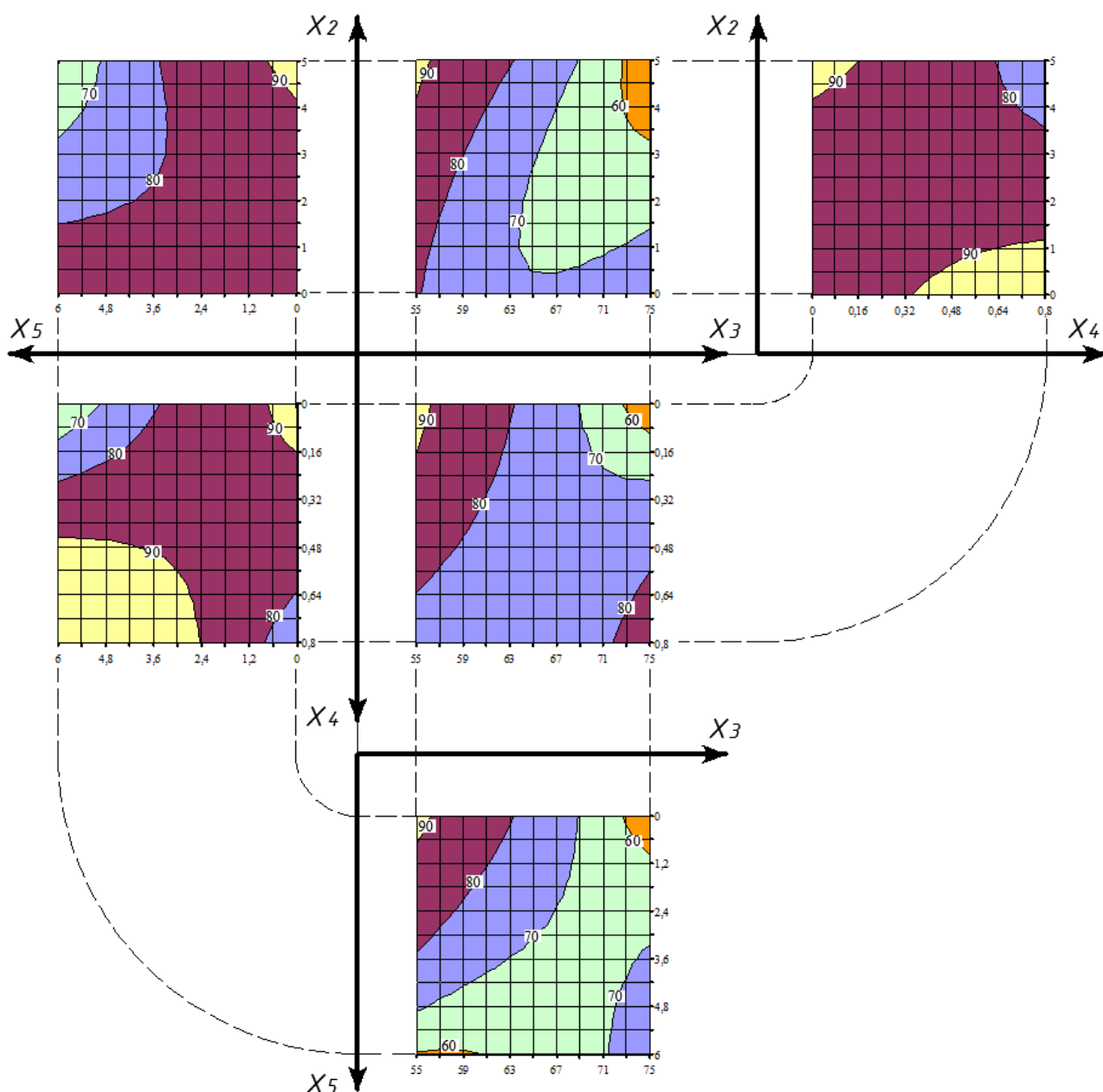
Рис. 5.3.3. Номограмма изменения предела прочности цементных композитов при сжатии (МПа) в возрасте 28 суток (режим помола 2)



- x_2 – Расход ВМК, % от массы вяжущего;
- x_3 – Содержание песка, % от массы ТФ;
- x_4 – Содержание MF 1641, % от массы вяжущего;
- x_5 – Содержание АНКУ, % от массы MF 1641

Рис. 5.3.4. Номограмма изменения доли ранней прочности (3/28 суток) цементных композитов при сжатии, % (режим помола 0)

Номограммный метод обладает несомненными преимуществами по сравнению с традиционными графическими методами анализа экспериментальных данных, позволяя получать на плоскости визуальную интерпретацию результатов многофакторного эксперимента.



x_2 – Расход ВМК, % от массы вяжущего;
 x_3 – Содержание песка, % от массы ТФ;
 x_4 – Содержание MF 1641, % от массы вяжущего;
 x_5 – Содержание АНКУ, % от массы MF 1641

Рис. 5.3.5. Номограмма изменения доли ранней прочности (3/28 суток) цементных композитов при сжатии, % (режим помола 2)

Проведенные исследования и анализ полученных результатов позволил разработать составы ССС с полифункциональными модификаторами на основе минеральных добавок (микрокремнезема Новокузнецкого уплотненного и метакаолина) и поликарбоксилатного пластификатора Melflux 1641 F с комплексом улучшенных показателей.

5.4. Выводы по главе 5

1. Установлены оптимальные режимы механизации составов ССС с полифункциональными модификаторами на основе минеральных и пластифицирующих добавок. Наибольшие прочностные показатели для составов, содержащих ВМК, достигнуты при 2-ом режиме; для составов с микрокремнеземом – при 1-ом режиме помола.

2. Разработаны экспериментально-статистические модели и проведен их анализ по оценке влияния варьируемых смесевых факторов и режимов механоактивации на изменение объемов допустимых решений по водопотребности составов и пределу прочности при сжатии ССС в возрасте 3, 7 и 28 суток твердения. Установлено, что в возрасте 3-х суток около 90% возможных составов с метакаолином имеют прочность не менее 22 МПа, а с микрокремнеземом Новокузнецким уплотненным – 10 МПа; в возрасте 7 суток, соответственно, 25 и 20 МПа; в возрасте 28 суток – 35 и 22 МПа. На основе анализа полигонов распределения уровней факторов модифицированных цементных растворов выявлено влияние режимов механоактивации, доли песка, минеральных и пластифицирующих добавок на прочностные показатели ССС.

3. Показана эффективность использования номограммного метода графического анализа результатов многофакторных экспериментов, позволяющего отражать на плоскости влияние трех и более исследуемых факторов. Разработан алгоритм построения номограмм для оценки влияния 4 варьируемых смесевых факторов (содержание МК (или ВМК), песка, пластификатора Melflux 1641 F и наномодификатора АНКУ) при фиксации режима механоактивации.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

6.1. Анализ кинетики твердения растворов ССС на основе цементных вяжущих с полифункциональными добавками

Для бетонных и растворных смесей важными характеристиками являются показатели удобоукладываемости и подвижности. Однако в ряде случаев не менее важным показателем является и пластическая прочность, например, для определения момента распалубки отформованных изделий, что на практике поможет существенно скоординировать временные интервалы при проведении бетонных работ и т.д. [148].

Также важна проблема повышения качества и срока службы современных высокопрочных бетонных полов. Одним из наиболее важных этапов технологического процесса их устройства является механическая затирка бетонной поверхности. Характерной особенностью затирочных операций является то, что они проводятся на ранней стадии твердения бетонной смеси. Процесс твердения интенсивно изучается многие годы и для устройства ровных и прочных полов промышленных и гражданских зданий, где объемы работ достигают десятков тысяч квадратных метров, это имеет большое значение. В первую очередь, для организационно-технологических решений затирочных работ представляет интерес прогнозирование динамики твердения бетонной смеси [149].

Однако современные методы не дают полного представления о процессах структурообразования тиксотропных систем. Одним из важнейших положений физико-химической механики, разработанной П.А. Ребиндером [150], является тот факт, что механические свойства физических тел (прочность, пластичность, вязкость) обуславливают их способность сопротивляться деформациям и разрушению под воздействием внешних сил. Механические свойства тела зависят от его строения – структуры [151]. Вследствие чего в работах П.А. Ребиндера и его сотрудников неоднократно указывалось на нерациональность вискозиметрической характеристики структурированных систем и на необходимость изме-

рения прямых механических характеристик структуры – ее прочности на сдвиг (предельного напряжения сдвига), модуля упругости, упругого последствия и релаксации [152].

Пластическая прочность характеризуется предельным статическим напряжением сдвига системы, является реологическим показателем и может быть применена в изучении кинетики твердения растворных смесей.

Значительный интерес представляет изучение влияния различных полифункциональных добавок на кинетику твердения смесей на цементном вяжущем. Для исследования были выбраны растворные смеси с различным содержанием заполнителя и полифункциональных добавок, обладающие наиболее оптимальными (по результатам изложенных в параграфе 5.1 исследований) упруго-прочностными характеристиками. Составы исследуемых сухих смесей приведены в таблице 6.1.1.

Таблица 6.1.1

Составы исследуемых сухих строительных смесей

№ состава	Масса компонентов растворной смеси, мас. час.						Режим помола
	цемент	МК	ВМК	песок	MF 1641	АНКУ	
1	23,75	0	1,25	75	0,0175	0,00105	2
2	42,75	0	2,25	55	0	0	2
3	23,75	0	1,25	75	0	0	0
4	42,75	0	2,25	55	0,126	0,00756	2
5	45	0	0	55	0,0158	0	2
6	38,25	6,75	0	55	0	0	2
7	38,25	6,75	0	55	0,126	0	0
8	42,19	0	2,81	55	0	0	2
9	40,5	0	4,5	55	0	0	2

Изменение пластической прочности исследуемых составов определялось с помощью конического пластометра по методике, изложенной в главе 2. Для описания кривых пластической прочности использовалась зависимость, описываемая уравнением (4.3.1); значения параметров уравнения приведены в таблице 6.1.2

Результаты экспериментальных исследований показали (рис. 6.1.1), что полифункциональные добавки оказывают существенное влияние на кинетику

твердения исследуемых смесей. Например, введение пластифицирующих добавок даже в минимальном количестве (состав 5 – 0,1% от массы вяжущего) приводит к замедлению гидратации вяжущего (рис. 6.1.1). Процесс нарастания пластической прочности для составов, не содержащих минеральных добавок, протекает медленнее, чем для других ССС. Наиболее быстрый прирост пластической прочности (почти в 2 раза выше, чем для состава 5) зафиксирован для ССС № 6, содержащей 15% МК от массы вяжущего.

Таблица 6.1.2

Числовые значения параметров уравнения (4.3.1), описывающего прирост пластической прочности составов ССС в процессе твердения

№ состава	Параметры уравнения (4.3.1)				
	P_{m0}	v_1	A	T_k	T_3
1	8	0,1	3,9	3,35	0,45
2	13	0,01	11,1	3,3	0,44
3	7	0,01	3,9	1,3	0,90
4	7	0,01	3,9	0,9	0,85
5	6,5	0,01	3,9	2,01	0,99
6	0,1	0,01	7,1	0,75	0,85
7	0,1	0,01	3,9	0,71	0,80
8	7	0,01	4,1	1,32	0,85
9	7	0,01	3,5	1,39	0,67

Обозначения:

P_{m0} – начальная пластическая прочность; v_1 – скорость на первоначальном этапе твердения; A , T_k , T_3 – параметры уравнения, характеризующие скорость набора пластической прочности на втором этапе твердения.

Метакаолин и микрокремнезем обладают высокой удельной поверхностью, что обуславливает избыток энергии поверхностного слоя зерен на границе раздела фаз. Вследствие этого данные минеральные добавки обладают значительной загущающей способностью, ускоряют структурообразование смеси и повышают пластическую прочность на ранних этапах твердения системы.

Для дальнейшего анализа полученных данных были подсчитаны значения пластической прочности через 3 часа после начала твердения смеси. Установлено, что максимальной пластической прочностью обладают составы с высоким содержанием минеральных добавок – №6 и 7 (рис. 6.1.2). Для этих составов

концентрация микрокремнезема составляет 15% от массы вяжущего. Увеличение доли минеральных добавок приводит к ускорению структурообразования (составы №2, 8, 9 – содержание ВМК, соответственно, 5, 6.25 и 10% от массы вяжущего). Очевидно, что это связано с высокой дисперсностью этих добавок и возникновением на развитой поверхности их частиц дополнительных центров структурообразования.

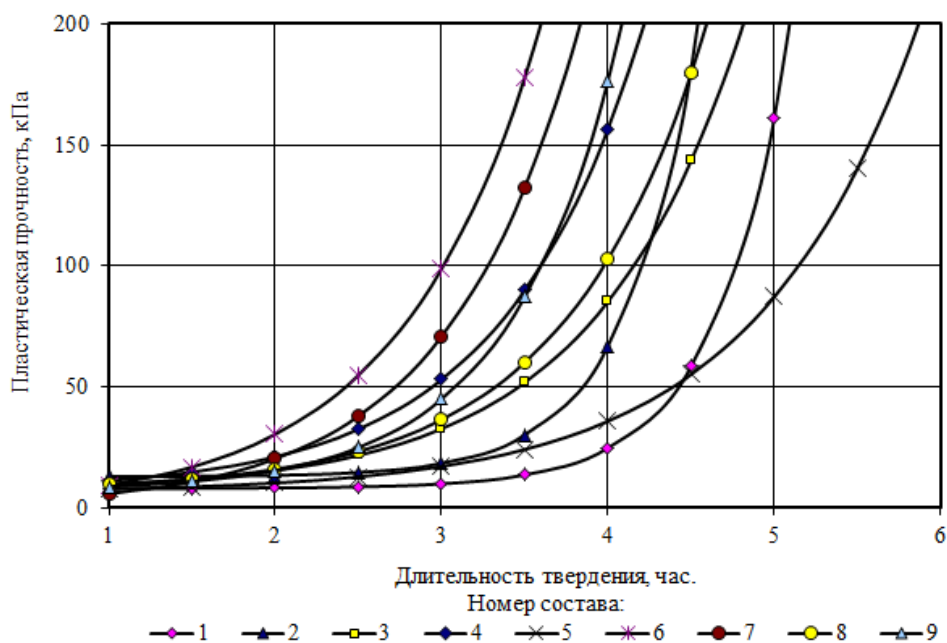


Рис. 6.1.1. Кривые пластической прочности составов сухих строительных смесей с комплексными модификаторами

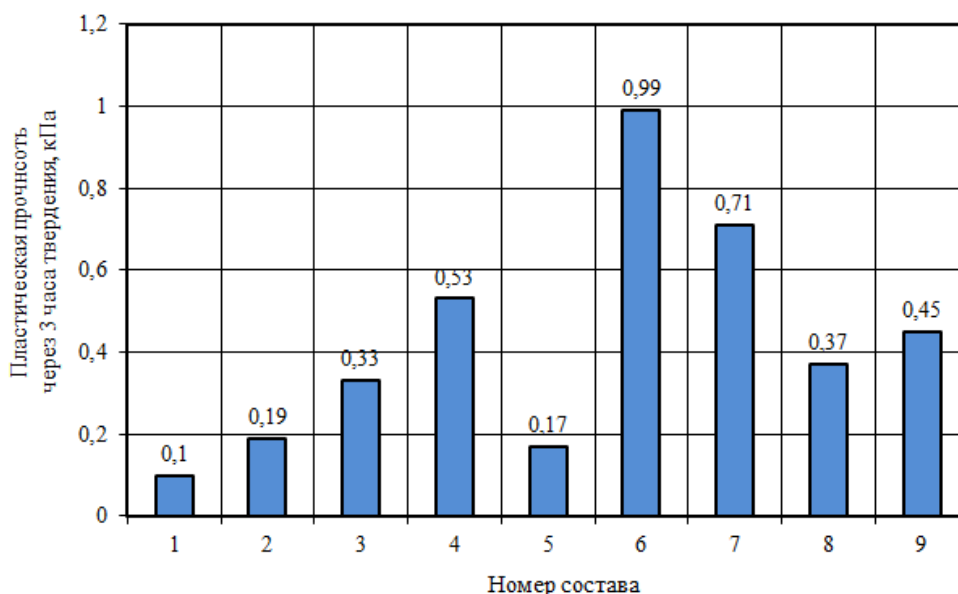


Рис. 6.1.2. Пластическая прочность растворов смесей через 3 часа от момента начала твердения

Введение пластификатора способно нивелировать высокую загущающую способность минеральных добавок, а использование недорогого модификатора на основе водорастворимых аддуктов нанокластеров углерода (АНКУ) позволяет усилить действие ПАВ, переводя их за счет модификации из супер- в гиперпластификаторы [153, 154].

6.2. Эксплуатационные и технологические характеристики цементных композитов на основе сухих строительных смесей с полифункциональными добавками

Наиболее перспективным направлением улучшения качества ССС является модифицирование их с помощью различных функциональных добавок. Добавки существенно влияют на упруго-прочностные характеристики ССС и способны придать им такие свойства, которые не могут быть достигнуты для традиционных бездобавочных растворов [155 – 162].

На основе результатов изложенных выше исследований был выбран ряд составов, предположительно обладающих комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных характеристик (см. табл. 6.1.1). Для предлагаемых составов ССС был проведен комплекс экспериментальных исследований и выявлены области их рационального применения.

Как показали результаты экспериментальных исследований, наибольшая прочность при сжатии зафиксирована для составов №8 – 56.9 МПа и № 2 – 54.8 МПа (рис. 6.2.1) с содержанием ВМК, соответственно, 6.25 и 5% от массы вяжущего. За счет протекания пуццолановой реакции между гидроксидом кальция цементного теста и активной минеральной добавкой достигается получение прочного камня с равномерно распределенным в структуре портландитом, низкой проницаемостью и высоким модулем упругости. Введение ВМК приводит к снижению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за счет его связывания в низкоосновные гидросиликаты кальция, чем ускоряет процесс гидратации.

Необходимо отметить, что состав №2 по сравнению с составом №8 обладает более высоким пределом прочности на растяжение при изгибе и более плотной структурой; кроме того, указанный состав ССС отличается наиболее

быстрой кинетикой набора проектной прочности (рис. 6.2.1 – 6.2.2). Увеличение доли ВМК до 10% от массы вяжущего (состав №9) ведет к снижению плотности (рис. 6.2.3) и предела прочности (рис. 6.2.1).

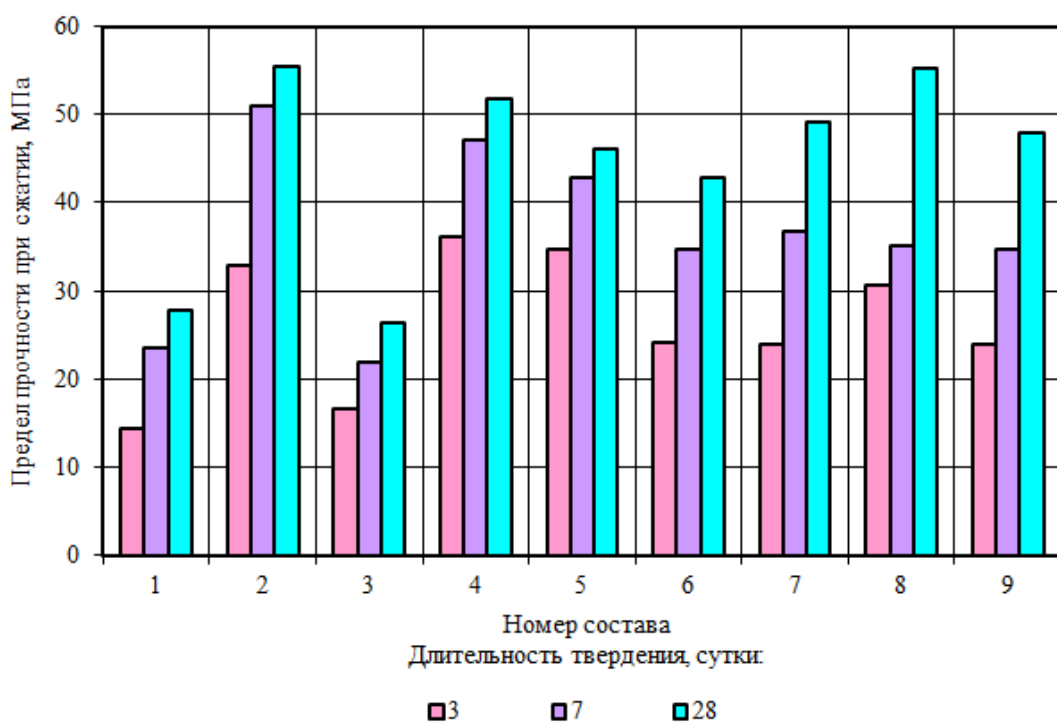


Рис.6.2.1. Изменение предела прочности при сжатии составов ССС с полифункциональными добавками

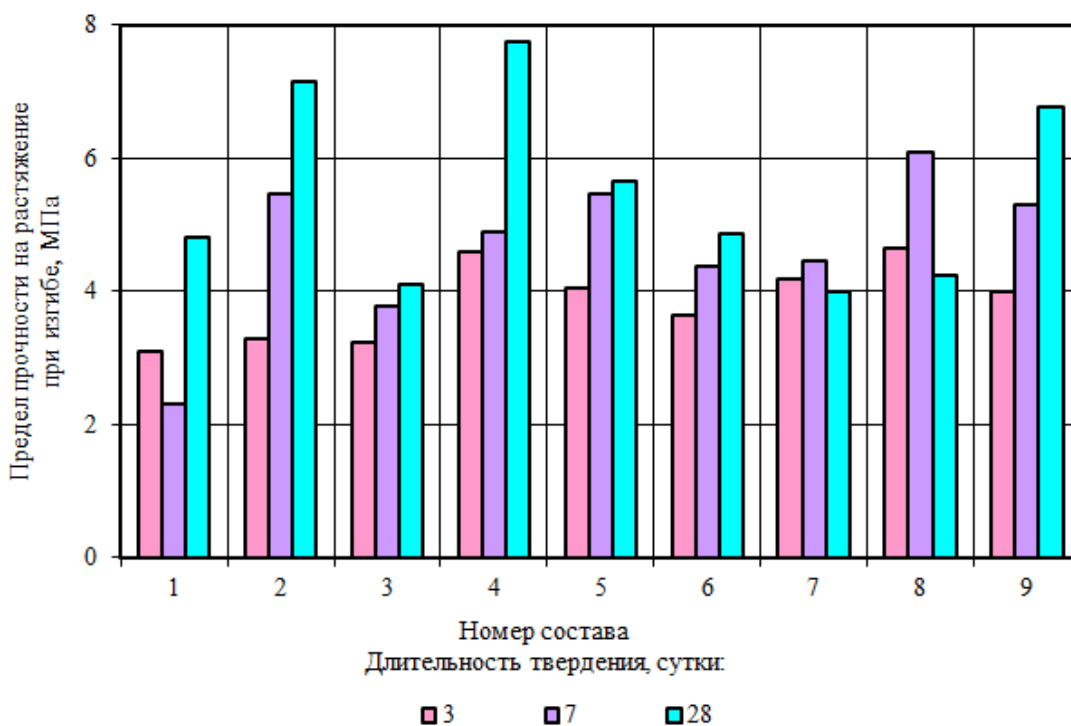


Рис.6.2.2. Изменение предела прочности на растяжение при изгибе составов ССС с полифункциональными добавками

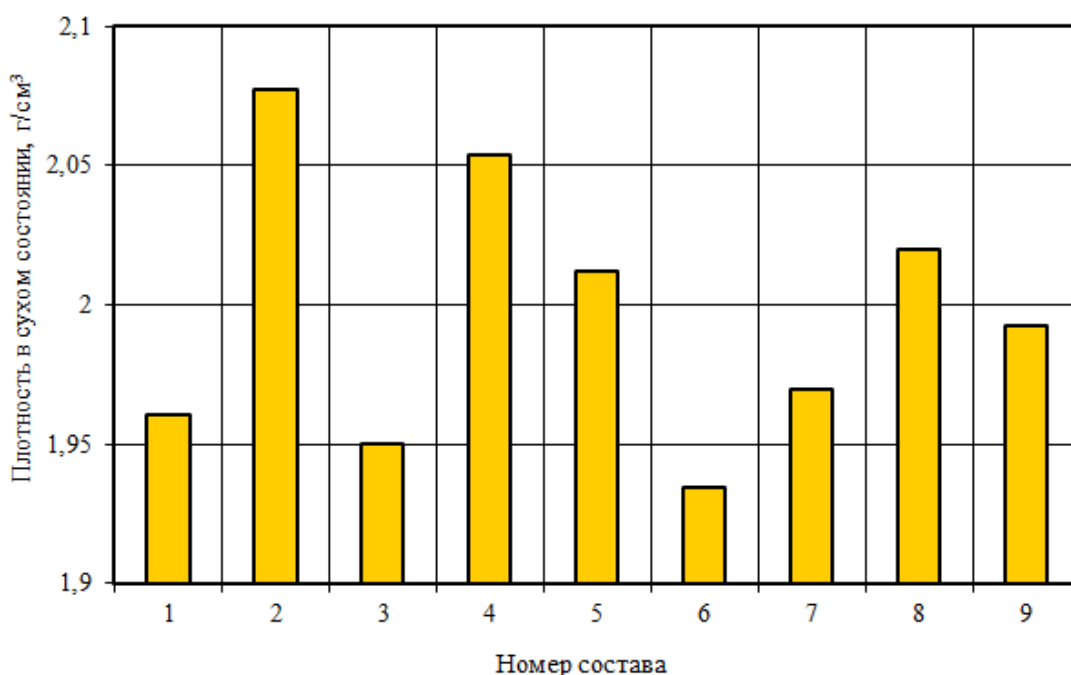


Рис.6.2.3. Изменение плотности в сухом состоянии составов ССС с полифункциональными добавками

Вследствие механической активации на поверхности минеральных наполнителей концентрируется дополнительная энергия в виде дефектов или других изменений, которые позволяют снизить энергию активации последующего химического превращения. В отличие от микрокремнезема, метакаолин состоит из менее твердых частиц пластинчатой формы, что, предположительно, и позволяет достичь большего прироста прочности при механической активации смеси.

Составы с микрокремнеземом (№6 и №7) уступают составам с метакаолином практически по всем показателям. Однако стоит отметить, что содержание МК в данных составах составляет 15% от массы вяжущего, что позволяет получать растворы меньшей прочности со значительной экономией цемента.

Смеси с 75% содержанием песка в качестве заполнителя (составы №1 и №3) обеспечивают достаточную невысокую прочность раствора, но они также являются привлекательными с экономической точки зрения.

Состав №4 с максимальным содержанием наномодифицированным АНКУ пластификаторами 5% метакаолина обладает высокой плотностью (рис. 6.2.3),

прочностью при сжатии (рис. 6.2.1) и показал максимальную прочность на растяжение при изгибе – 7.74 МПа (рис. 6.2.2).

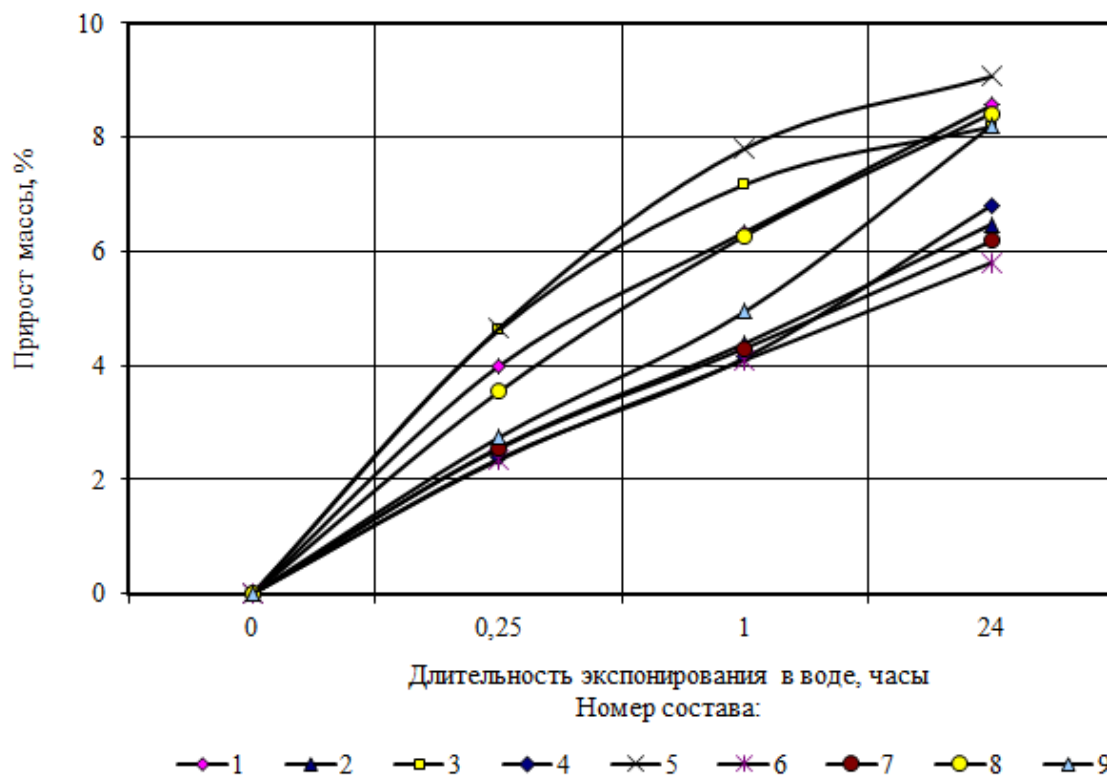


Рис. 6.2.4. Сорбционные кривые составов ССС с полифункциональными добавками при экспонировании в воде

Проведенный анализ экспериментальных данных показал, что составы № 2, 4, 6 и 7 отличаются наименьшим водопоглощением по массе – менее 7% по массе (рис. 6.2.5, табл. 6.2.1). Установлено, что для смесей, подвергнутых механической активации путем дополнительного помола в шаровой мельнице, характерна менее дефектная структура цементного композита с наиболее низким показателем объема открытых капиллярных пор.

Известно, что пористость структуры цементных композитов оказывает существенное влияние на упруго-прочностные и эксплуатационные характеристики растворов и бетонов. Наибольшее влияние на такие свойства раствора, как водопоглощение, капиллярное всасывание, сорбционное увлажнение, морозостойкость и стойкость в агрессивных средах оказывает капиллярная пористость [144].

Таблица 6.2.1

Исследуемые характеристики составов ССС по ГОСТ 12730

№ состава	Объемная масса, %	Водопоглощение по массе, %	Объем открытых капиллярных пор, %	Показатель среднего размера открытых капиллярных пор	Показатель однородности размеров открытых капиллярных пор
1	1,709	8,6	14,6	0,56	0,39
2	1,700	6,5	11,0	0,59	0,32
3	1,740	8,2	14,3	0,67	0,89
4	1,701	6,8	11,6	0,57	0,20
5	1,674	9,1	15,2	0,73	0,82
6	1,794	5,8	10,4	0,64	0,37
7	1,767	6,2	10,9	0,59	0,34
8	1,704	8,4	14,4	0,67	0,46
9	1,714	8,2	14,1	0,59	0,21

На основе проведенных исследований установлено (табл. 6.2.1), что наибольший объем открытых капиллярных пор зафиксирован у состава №5 (табл. 6.2.1). Данный состав является единственным из всех исследуемых, не содержащим минеральных добавок. Экспериментально подтверждено, что введение в состав цементного вяжущего оптимальных количеств комплексных полифункциональных добавок позволяет формировать более плотную структуру, обладающую меньшим объемом открытых капиллярных пор, а, следовательно, и более низким водопоглощением. Наилучшим комплексом свойств по результатам анализа показателей открытых капиллярных пор обладают составы № 2, 4, 6, 7.

Из сравнительного анализа составов №2, 8 и 9 с содержанием метакаолина, соответственно, 5, 6.25 и 10% видно, что с увеличением доли указанной минеральной добавки значительно возрастает объем открытых капиллярных пор и водопоглощение составов. Составы №1 и 3 с 75%-ным содержанием песка отличаются относительно высоким показателем объема открытых капиллярных пор – более 14% (табл. 6.2.1), что свидетельствует о менее плотной упаковке цементно-песчаной матрицы по сравнению с составами с меньшим содержанием наполнителя. Однако, следует отметить, что показатель среднего размера пор для данных составов достаточно невысок – 0,56 и 0,67.

В качестве важного технологического показателя для составов сухих строительных смесей особенно актуальным является достижение быстрого набора прочности. По результатам проведенных исследований установлено (рис. 6.2.5), что наибольшей скоростью набора прочности к 3 суткам твердения обладают составы № 4, 5 и 6, доля проектной прочности которых составляет, соответственно, 68, 74 и 68%. К наиболее медленно твердеющим из исследуемых составов следует отнести цементные композиты на основе ССС № 7, 8 и 9 (доля ранней прочности в возрасте 3 суток, соответственно, 47, 51 и 52%).

Снижение скорости набора прочности для композита № 7 с 15%-ным содержанием микрокремнезема Новокузнецкого уплотненного по сравнению с составом № 6 объясняется введением в его состав пластифицирующей добавки в количестве 0,8% от массы вяжущего. Из анализа доли ранней прочности для 2, 8 и 9 составов видно, что с увеличением содержания метакаолина с 5 до 6,25 и 10% от массы вяжущего происходит снижение характеристики с 62 до 51÷52%.

Следующим важным технологическим показателем растворной смеси является его водоудерживающая способность, обеспечение высоких показателей которой позволяет предотвращать расслоение смеси и наносить растворные смеси на пористые основания. Согласно ГОСТ 31357-2007 водоудерживающая способность должна составлять не менее 95% для смесей с водоудерживающей добавкой и не менее 90% для остальных. Экспериментально установлено, что все составы, кроме №3 и 5 обладают водоудерживающей способностью 99%; составы № 3 и 5 – 98%, что значительно выше требуемых значений.

Ввиду географического положения и климатических условий России одним из важнейших показателей строительных материалов, изделий и конструкций на основе ССС, эксплуатирующихся в натуральных условиях, является морозостойкость. В результате действия природных факторов они подвергаются многократному замораживанию и оттаиванию, что может приводить к протеканию процессов деградации и преждевременной потере эксплуатационных характеристик.

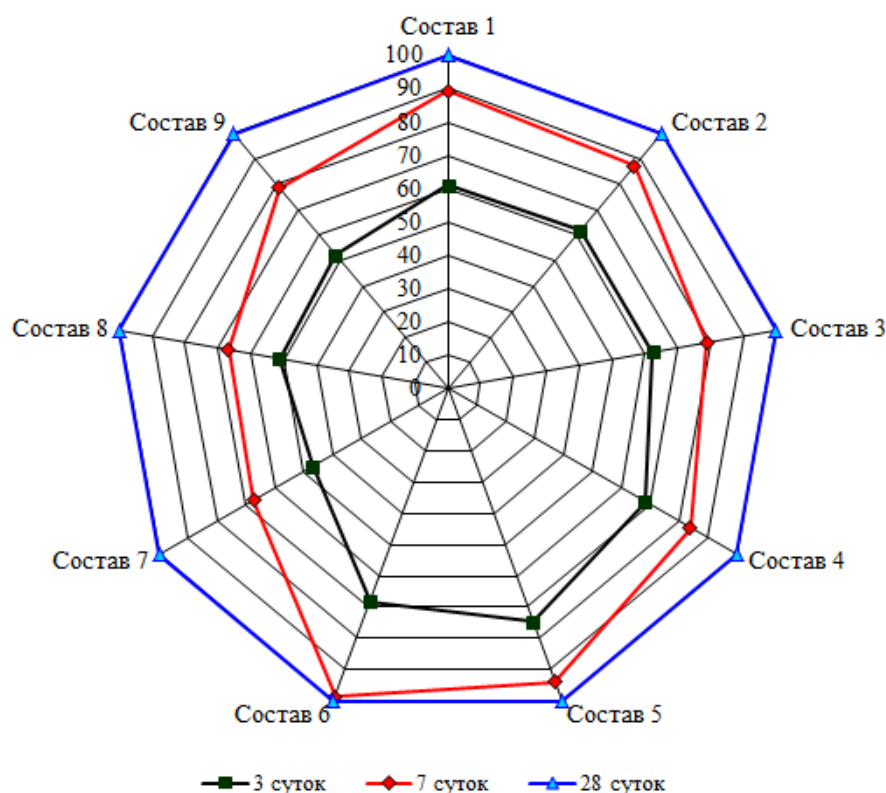


Рис. 6.2.5. Диаграмма динамики набора прочности при сжатии составов ССС с полифункциональными добавками

Маркой по морозостойкости называют число циклов попеременного замораживания и оттаивания образцов при сохранении в нормируемых пределах характеристик и отсутствии внешних признаков разрушения. Испытания на морозостойкость проводились согласно ГОСТ 10060-2012. Образцы ССС насыщали водой и затем загружали в морозильную камеру. Началом замораживания считали момент установления в камере температуры минус 16°С.

Из анализа полученных данных установлено, что наибольшей морозостойкостью (F300) обладают составы ССС №1, 3, 4, 8 и 9, наименьшей (F75) – № 2 и 5. Для ССС № 7 зафиксирована морозостойкость F100.

Экспериментально установлено, что адгезионная прочность разработанных составов варьируется в интервале 0,51÷0,72 МПа (рис. 6.2.6). Для увеличения силы сцепления растворной смеси с различными поверхностями достаточно часто применяют эфиры целлюлозы и редиispersируемые полимерные порошки (РПП). В данной работе для повышения адгезионной прочности цементных композитов на основе ССС были использованы добавки на основе производных

целлюлозы (Culminal C 1902 Plus, Culminal C 8062, Culminal C 8564, Combizell APR 200), вводимые в количестве 0,2% от массы вяжущего. Экспериментально установлено, что за счет своих исключительных водоудерживающих способностей данные порошки повышают адгезию на 32 ÷ 45%.

Наибольшая эффективность повышения адгезионной прочности зафиксирована при использовании редиспергируемого полимерного порошка Rhoimat PA 050, вводимого в количестве 1% от массы вяжущего. Данный вид РПП также способствует увеличению водоудерживающей способности смеси и позволяет регулировать сроки схватывания. Анализ экспериментальных данных показал увеличение адгезионной прочности на 39 ÷ 47% по отношению к составам без добавки РПП (рис. 6.2.6).

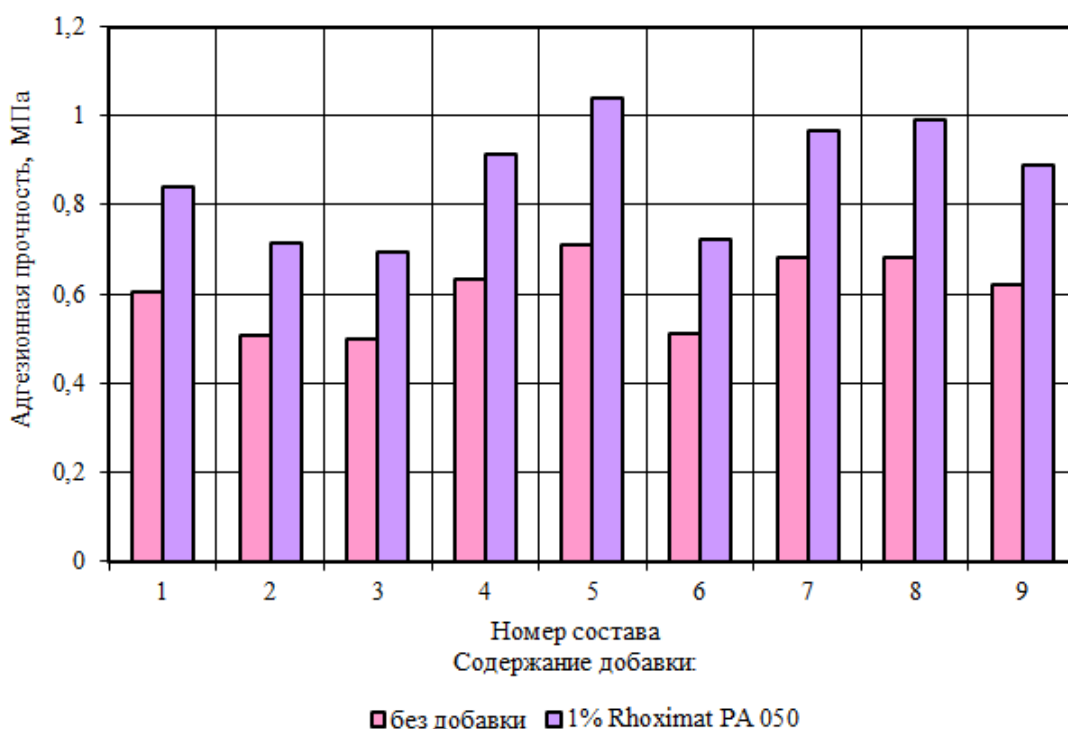


Рис.6.2.6. Изменение адгезионной прочности цементных композитов на основе модифицированных ССС

Основные физико-механические характеристики цементных композитов на основе сухих строительных смесей с комплексными модификаторами приведены в таблице 6.2.2. В качестве прототипа был выбран цементный раствор Weber.vetonit S 30, используемый для заливки тонкой (10–50 мм) бетонной стяжки пола и тротуарных плит, штукатурных работ, заделки швов между бе-

Таблица 6.2.2

Физико-механические характеристики цементных композитов на основе сухих строительных смесей с комплексными модификаторами

Параметр	№ состава									Прототип (Weber. vetonit S30)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Плотность смеси, кг/м ³	2138	2173	2083	2182	2143	2038	2075	2142	2154	2050
Предел прочности при изгибе, МПа	4,8	7,1	4,1	7,7	5,6	4,8	4,0	4,2	6,7	не нормируется
Предел прочности при сжатии, МПа	26,0	54,7	26,8	51,8	44,3	35,4	50,9	56,9	46,1	33,0
Адгезионная прочность, МПа	0,84	0,71	0,69	0,92	1,04	0,72	0,97	0,99	0,89	не нормируется
Водоудерживающая способность, %	99,07	98,92	98,25	98,89	98,17	98,49	98,96	98,53	98,64	не нормируется
Водопоглощение по массе, %	8,6	6,5	8,2	6,8	9,1	5,8	6,2	8,4	8,2	не нормируется
Водопоглощение по объему, %	14,6	11,0	14,3	11,6	15,2	10,4	10,9	14,4	14,1	не нормируется
Марка по морозостойкости	F300	F75	F300	F300	F75	F150	F100	F300	F300	F100
Марка по подвижности	П _{к3}	П _{к2}	П _{к2}	П _{к2}	П _{к3}	П _{к2}	П _{к3}	П _{к2}	П _{к3}	не нормируется

тонными элементами, устранения дефектов заливки бетонных конструкций и т.д. Из результатов проведенных исследований следует (табл. 6.2.2), что разработанные цементные композиты на основе ССС с комплексными модификаторами обладают высокой прочностью, водонепроницаемостью, морозостойкостью, адгезионными характеристиками и требуемой подвижностью для получения долговечных растворов общестроительного назначения.

6.3. Фрактальный анализ кривых деформирования цементных композитов на основе модифицированных составов ССС

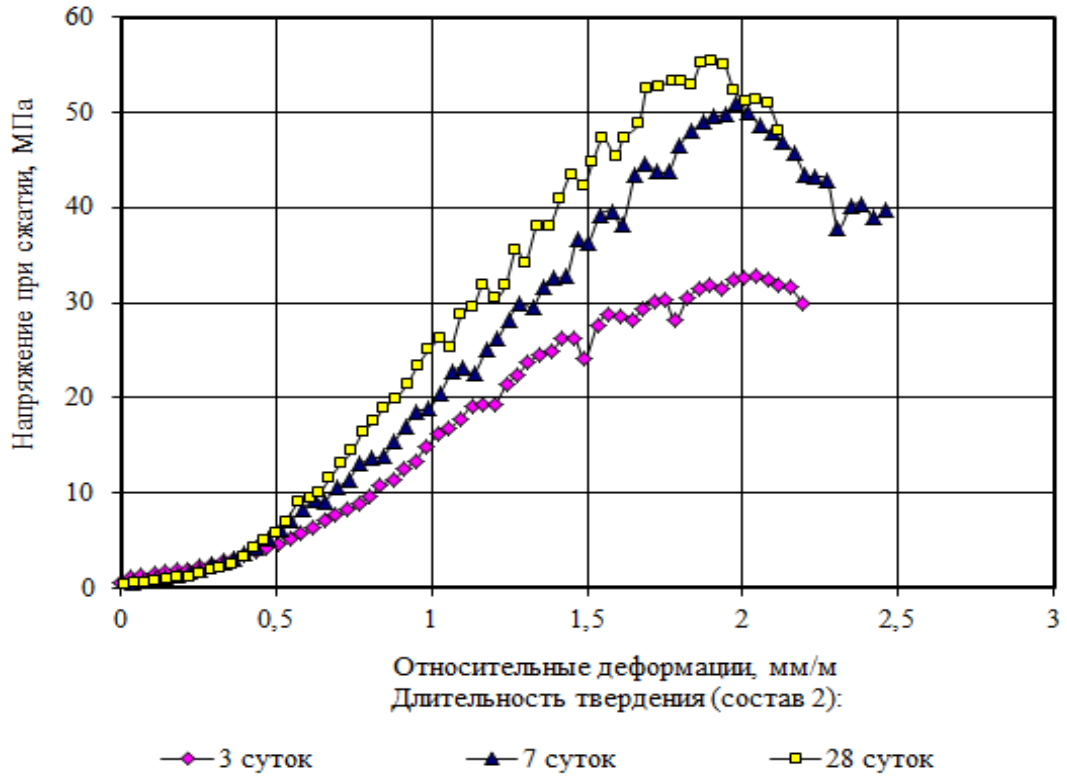
Как уже было показано в главе 3, анализ кривых деформирования строительных материалов, полученных с помощью современного оборудования, с позиции методов фрактального анализа позволяет получить новую ценную информацию о критических точках процесса разрушения.

Экспериментальные исследования процесса деформирования были проведены на образцах цементных композитов с полифункциональными добавками, составы которых приведены в таблице 6.1.1. По результатам проведенных исследований были получены кривые $\sigma - \varepsilon$ для составов ССС в возрасте 3, 7 и 28 суток твердения (рис. 6.3.1). Для каждой экспериментальной точки параллельно исследовалось не менее 10 образцов; фиксирование показателей осуществлялось с шагом 2,5 сек.

Используя методику расчета фрактальных характеристик строительных материалов, изложенную в главе 3, были получены значения индексов фрактальности методом минимального покрытия (μ^σ и μ^ε) и фрактальной размерности отдельно для напряжений D_μ^σ и относительных деформаций D_μ^ε при сжатии (см. табл. 6.3.1). Учитывая, что разрушение образца при сжатии может произойти как из-за потери несущей способности, так и из-за превышения предельных деформаций, введем коэффициент K_D , определяемый как отношение фрактальных размерностей по формуле:

$$K_D = \frac{D_\mu^\sigma}{D_\mu^\varepsilon} \quad (6.3.2)$$

а)



б)

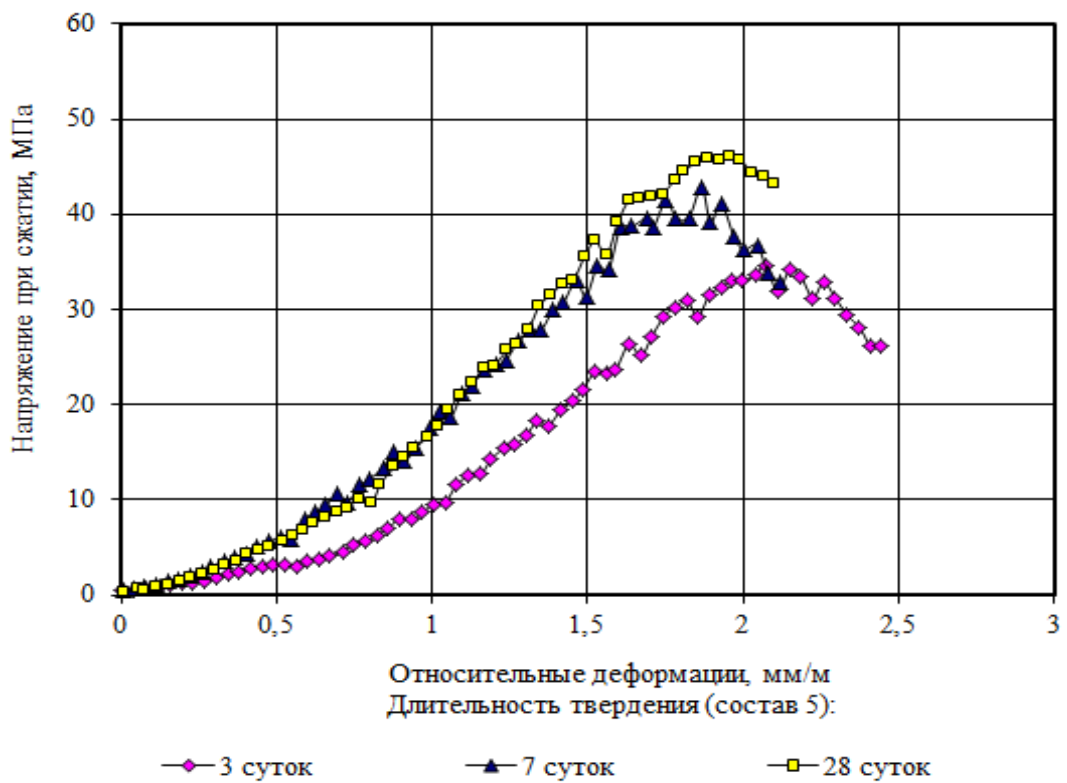


Рис. 6.3.1. Кривые деформирования составов ССС с полифункциональными добавками при сжатии: а – состав 2; б – состав 5

Значения фрактальных размерностей кривых деформирования составов ССС с полифункциональными добавками

Номер состава	Значения фрактальных размерностей кривых деформирования в зависимости от длительности твердения					
	D_{μ}^{σ}			D_{μ}^{ε}		
	3 суток	7 суток	28 суток	3 суток	7 суток	28 суток
1	1,577	1,550	1,559	1,474	1,328	1,508
2	1,488	1,507	1,546	1,443	1,455	1,504
3	1,455	1,524	1,553	1,369	1,441	1,513
4	1,478	1,550	1,422	1,480	1,555	1,498
5	1,478	1,651	1,474	1,480	1,526	1,516
6	1,506	1,500	1,554	1,364	1,463	1,556
7	1,507	1,497	1,499	1,497	1,416	1,454
8	1,518	1,551	1,482	1,489	1,447	1,592
9	1,483	1,586	1,465	1,488	1,516	1,539

Из анализа корреляционной зависимости между значениями несущей способности составов ССС и K_D следует, что повышение величины данного коэффициента свидетельствует о снижении предела прочности цементных композитов при сжатии (рис. 6.3.2).

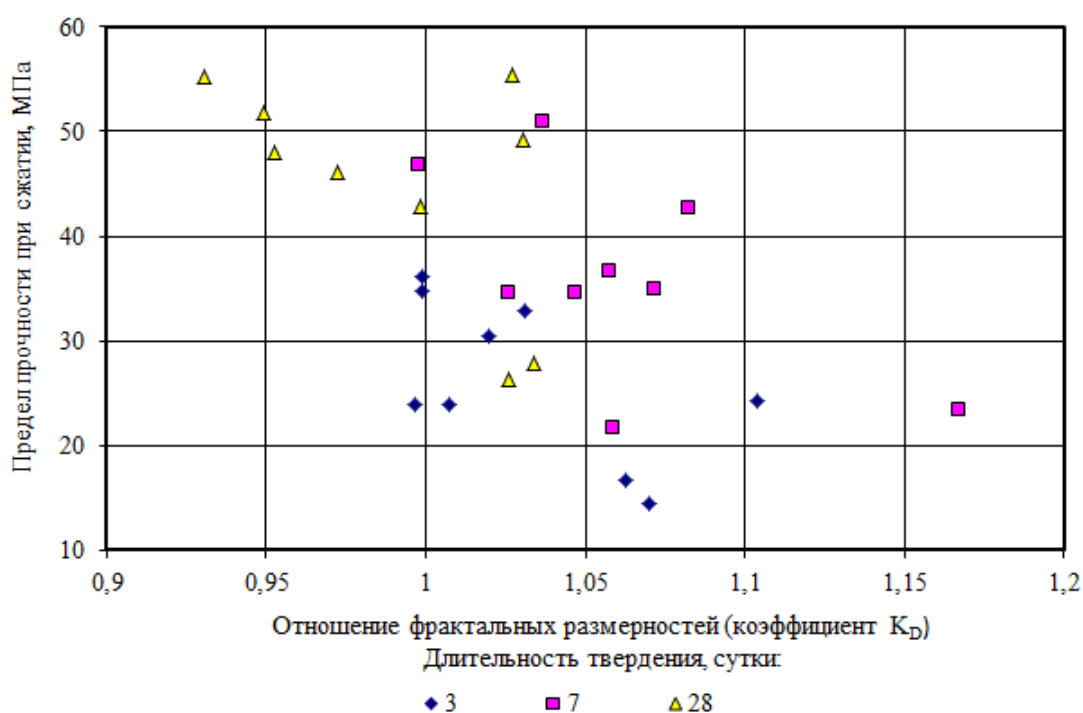


Рис. 6.3.2. Корреляционная зависимость между пределом прочности при сжатии составов ССС с полифункциональными добавками и коэффициентом K_D

На сегодняшний день не вызывает сомнений то факт, что неоднородность структуры цементных композитов приводит к формированию ослабленных зон, с которых впоследствии и начинается разрыхление и разрушение структуры материала. В работах [163, 164] отмечается, что начальные нарушения структуры могут и не развиваться под действием напряжений сжатия, однако образование новых очагов разрушения приводит к появлению микротрещин, развитых поверхностей разрушения и макроразрушений. Согласно теории, предложенной О.Я. Бергом [163, 164], в процессе нагружения в бетоне накапливаются множественные микроразрушения, которые в дальнейшем переходят в макротрещины. Это явление О.Я. Берг предложил характеризовать обобщенными параметрическими точками, определяющими нижнюю границу микроразрушений и верхнюю, условную границу формирования макротрещин. Для характеристики происходящих в структуре бетона изменений диаграмму сжатия предлагается сопоставить с диаграммой состояния бетона, выраженной кривой изменения времени прохождения ультразвуковых колебаний. Как следует из диаграммы состояний (рис. 6.3.3.), в начальной стадии нагружения происходит разуплотнение наименее устойчивых структур. Границе первой параметрической точки R_T^o соответствует наименьшее время прохождения ультразвука, что свидетельствует о достижении уровня максимально-допустимого уплотнения структуры. Выше границы данной точки R_T^o наступает процесс разуплотнения, формирования микроразрушений и, после пересечения кривой с осью ординат (точка R_T) – процессы интенсивного развития микроразрушений структуры. Вторая параметрическая точка R_T^v , по мнению О.Я. Берга, характеризует такое состояние материала, при котором процесс формирования микроразрушений начинает превалировать над процессом уплотнения. Эта точка соответствует приращению дифференциального коэффициента поперечных деформаций, равному 0,5 [163, 164].

При этом О.Я. Берг выделяет, по крайней мере, четыре области, разделяемые параметрическими точками [164]. Для начальной стадии нагружения с интенсивностью напряжений до $(0,1 \div 0,15) R_{np}$ наблюдается развитие необрати-

мых деформаций бетона, низкие значения модуля упругости и падение величины дифференциального коэффициента поперечной деформации (рис. 6.3.3, в), который определяется по формуле

$$\Delta v = \frac{\Delta \varepsilon_2}{\Delta \varepsilon_1}, \quad (6.3.1)$$

где $\Delta \varepsilon_1$ и $\Delta \varepsilon_2$ – приращения, соответственно, продольной и поперечной деформаций на данной ступени приращения нагрузки $\Delta \sigma$.

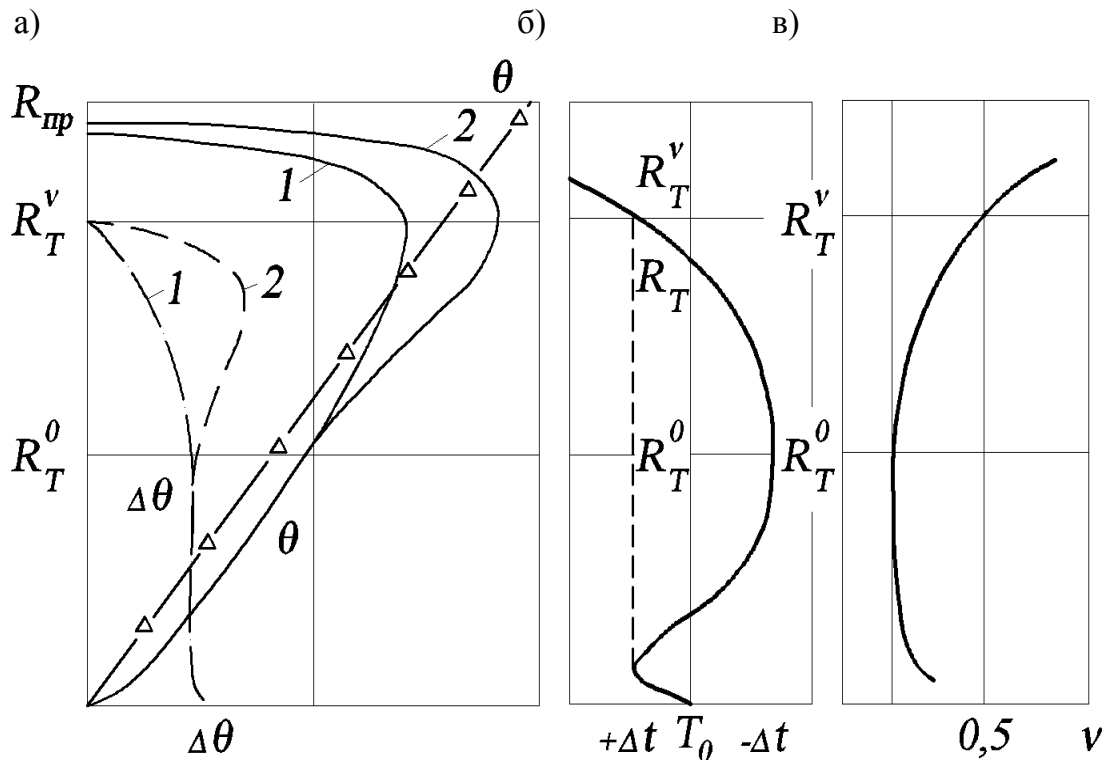


Рис. 6.3.3. Изменение характеристик деформирования бетона при испытании на сжатие : а – кривые изменения объема θ и приращение объема $\Delta\theta$ при испытании бетона на сжатие; б – диаграмм состояний по результатам ультразвуковых наблюдений; в – кривая изменения дифференциального коэффициента поперечной деформации [164]

Для второй области характерно почти постоянное значение коэффициента поперечной деформации и модуля упругости, близкого к изменяющемуся модулю деформаций. На этой стадии происходит уплотнение образца и, соответственно, уменьшение его объема. Приращение объема $\Delta\theta = \Delta \varepsilon_1 - 2 \cdot \Delta \varepsilon_2$ остается практически постоянным до границы первой параметрической точки R_T^0 . На данном уровне напряжений начинается процесс микроразрушений, который сопровождается разуплотнением и разрыхлением структуры материала.

Третья область характеризуется интенсивным увеличением коэффициента поперечной деформации и снижением величины $\Delta\theta$, чему на кривой объемной деформации, как правило, предшествует скачок (рис. 6.3.3). В момент формирования второй параметрической точки R_T^v величина дифференциального коэффициента поперечной деформации $\Delta v = 0,5$, что означает равенство величин объемных деформаций сжатия и расширения материала. На кривой суммарного изменения объема (рис. 6.3.3, а) величине R_T^v соответствует наибольшее уменьшение внешнего объема образца $\Delta\theta = 0$. На третьем этапе происходит превращение микроразрушений структуры в микротрещины.

Последующее увеличение напряжений (четвертый этап) приводит к интенсивному развитию процесса разрушения и сопровождается стремительным увеличением величины дифференциального коэффициента поперечной деформации (рис. 6.3.3, в).

Для анализа кривых деформирования и нахождения критических точек воспользуемся методикой, изложенной в параграфах 3.3 – 3.4. Определим индекс фрактальности кривых деформирования из анализа временных рядов прироста напряжений, содержащих по $2^3 = 8$ точек, смещенных относительно друг друга на одно значение. Для каждого из них определим индекс фрактальности μ^σ и представим полученные результаты в виде графических зависимостей, связывающих уровень максимальных напряжений при сжатии с индексом фрактальной размерности кривой деформирования (рис. 6.3.4).

Из анализа полученных кривых видно, что в процессе нагружения возникает несколько «критических» точек, характеризующихся резким изменением значений индекса фрактальности. Состояния, для которых μ^σ выше 0,5 относятся к стадии «флэт», свидетельствующей об относительной стабильности исследуемой системы. Если μ^σ ниже, чем 0,5, то говорят о наступлении состояния «тренд», характеризующегося для оценки процессов разрушения композиционных материалов как период интенсивного формирования и накопления микро- и макроразрушений.

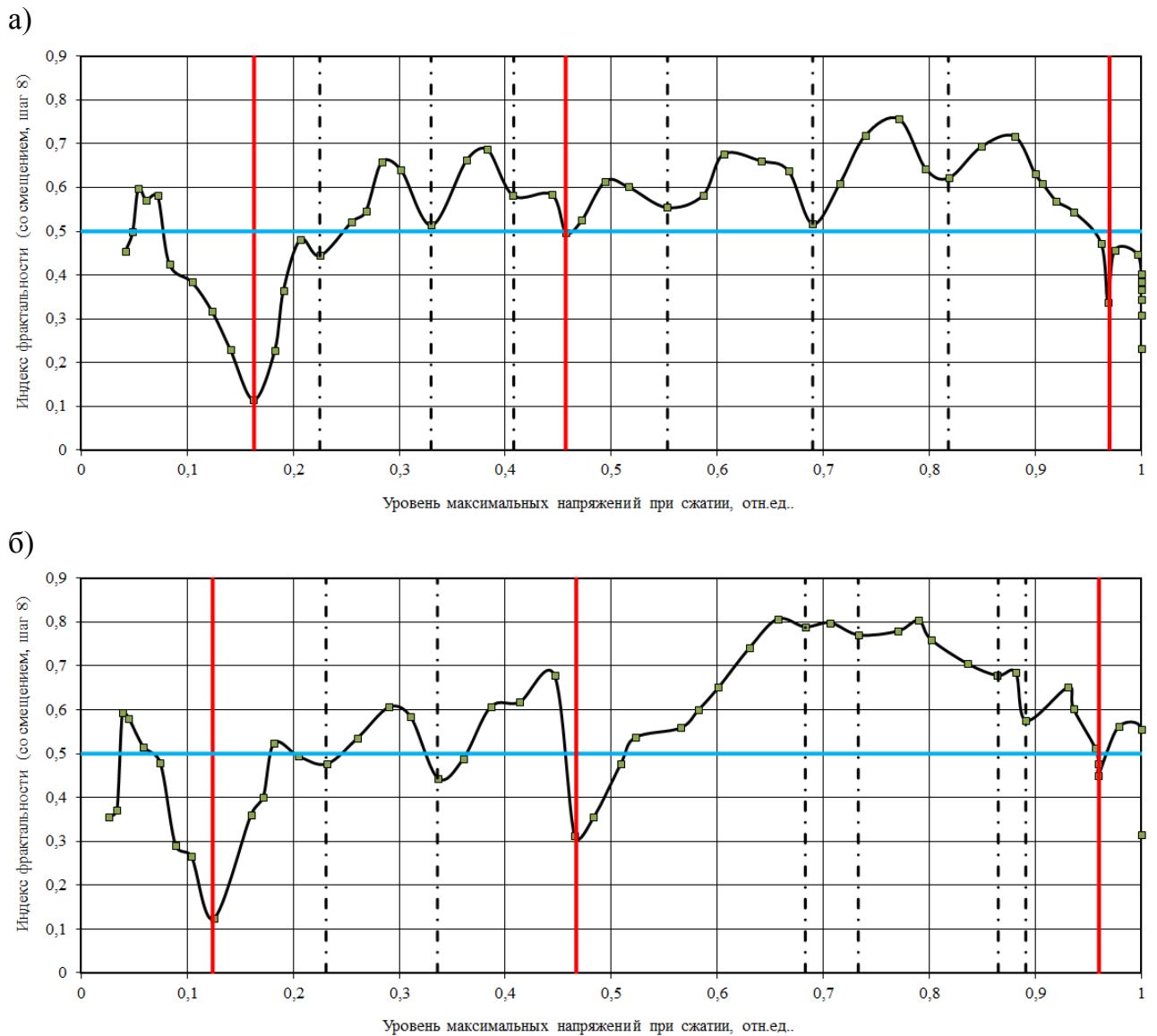


Рис. 6.3.4. Связь между значениями уровней максимальных напряжений составов ССС при сжатии и индекса фрактальности кривой деформирования (состав 2) для различных сроков твердения: а – 7 суток; б – 28 суток

Проведем анализ графических зависимостей изменения уровня максимальных напряжений при сжатии состава №2 в зависимости от индекса фрактальности кривой деформирования для 7 и 28 суток твердения, представленных на рис. 6.3.4. Выделим по 2 «критические» точки, аналогичные параметрическим точкам О.Я. Берга, и точку формирования в структуре цементного композита первых микротрещин (левая сплошная вертикальная линия красного цвета). Дальнейшее увеличение напряжений в материале приводит к процессам формирования новых очагов повреждений. Периодическое снижение и повышение индекса фрактальности свидетельствует о циклическом характере про-

цесса деформирования; вертикальные штрихпунктирные линии черного цвета, фиксирующие места резкого снижения μ^σ , позволяют определить на кривых деформирования число и положение точек бифуркации.

Положение следующих «критических» точек на кривой деформирования характеризуется очередным наиболее резким снижением индекса фрактальности. Средняя сплошная вертикальная линия красного цвета позволяет определить точку начала интенсивного формирования микро- и макродефектов и соответствует первой параметрической точке О.Я. Берга. Правая сплошная вертикальная линия красного цвета показывает момент формирования в структуре материала макротрещин, приводящих к лавинообразному разрушению композита. Значения уровней максимальных напряжений для трех «критических» точек в зависимости от длительности твердения представлены на диаграммах (рис. 6.3.5 – 6.3.7).

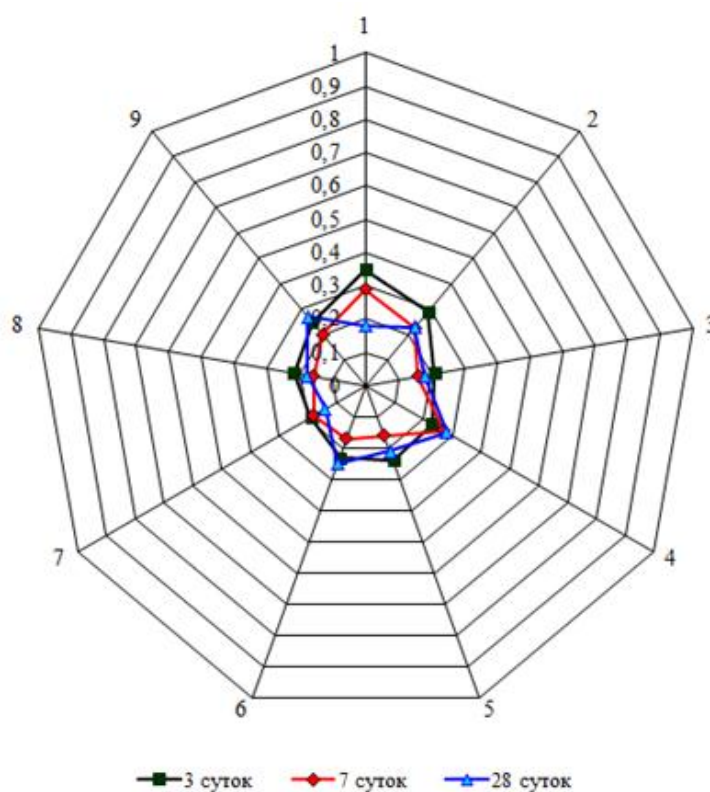


Рис. 6.3.5. Уровни напряжений при сжатии, при которых в структуре составов ССС с полифункциональными добавками начинается формирование первых микротрещин

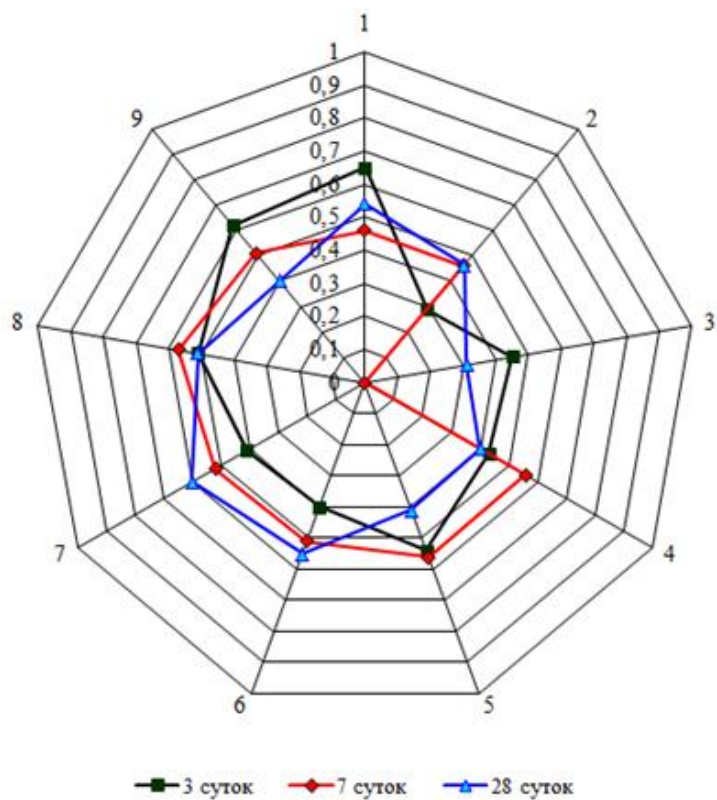


Рис. 6.3.6. Уровни напряжений при сжатии, при которых в структуре составов ССС с полифункциональными добавками начинается интенсивное формирование микро- и макродефектов

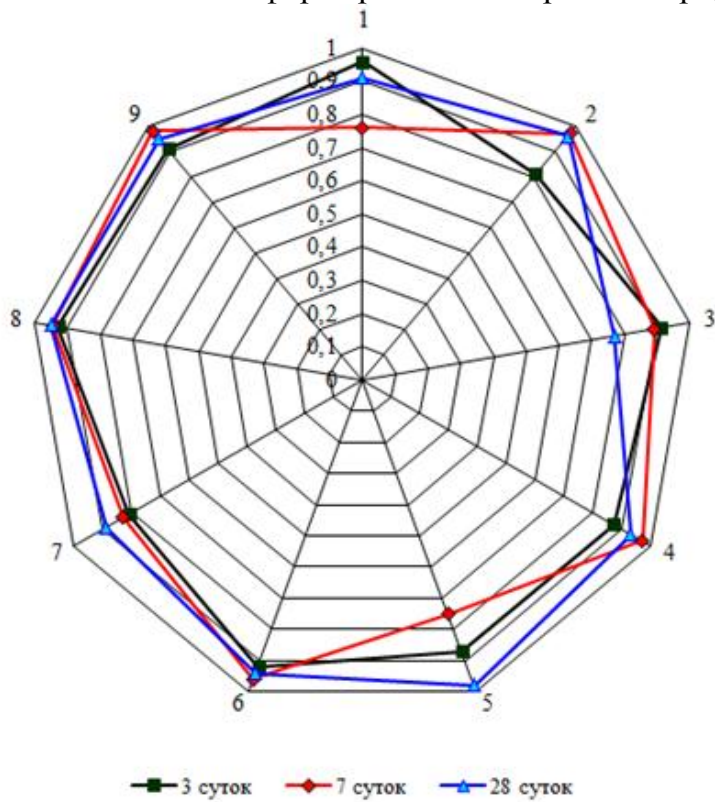


Рис. 6.3.7. Уровни напряжений при сжатии, при которых в структуре составов ССС с полифункциональными добавками происходит формирование макротрещин, приводящих к разрушению композита

Разработанная методика определения «критических» точек на основе анализа изменения индекса фрактальности кривых деформирования позволяет определить уровни напряжений, при которых происходит: зарождение первых микротрещин; слияние их с последующим формированием макродефектов и образование макротрещин, приводящих к разрушению образца.

6.4. Технологическая схема приготовления ССС с полифункциональными добавками

Технология производства ССС упрощённо может быть сведена к следующим технологическим этапам: хранение компонентов, дозировка, смешение, помол, упаковка и отгрузка готовой продукции. Смешение и помол компонентов являются основными технологическими операциями на заводе по производству ССС.

Как правило, заводы по производству ССС имеют вертикальную компоновку. Такая компоновка является наиболее универсальной, так как на ней могут производиться фактически любые виды сухих строительных смесей, а основной принцип заключается в том, что при загрузке в силосы исходные компоненты поднимаются вверх один раз. Далее при прохождении всех технологических операций происходит движение компонентов вниз [130].

Технологическая схема производства сухих строительных смесей представлена на рис. 6.4.1. Компоненты сухой смеси поступают в цех со склада. Подача минеральных, пластифицирующих и других видов добавок к дозаторам осуществляется с помощью насоса из приемочной емкости. Дозировка добавок производится по весу. Процесс приготовления составов заключается в совместном смешивании отдозированных компонентов в смесительном модуле. Для смешивания возможно применение смесителей как циклического, так и непрерывного типа гравитационного или принудительного действия.

После получения однородной массы смесь (цемент + пластификатор Melflux 1641 F + микрокремнезем или метакаолин) подвергается механоактивации в шаровых мельницах по заданному режиму.

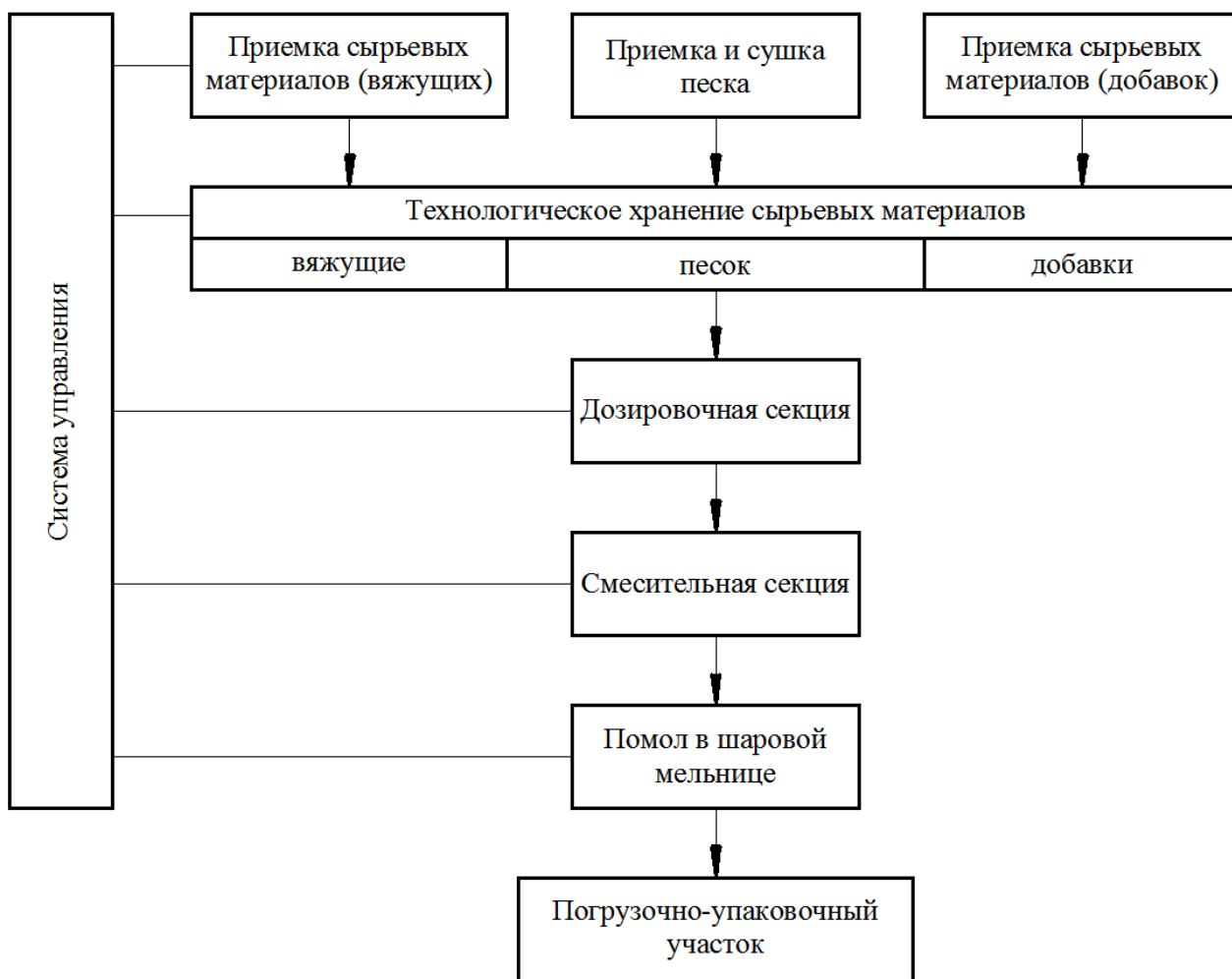


Рис. 6.4.1. Технологическая схема производства сухих строительных смесей

Из смесительного модуля готовую смесь, соответствующую требованиям стандарта, направляют в модуль упаковки и выдачи, где предусматривается ее дозирование и расфасовка.

При несоответствии отдельных показателей сухой смеси требованиям стандарта производится постановка штукатурки на коррекцию состава с обязательным последующим перемешиванием. Фасовка штукатурки предусмотрена в мешки емкостью от 5 до 50 кг. Упакованная продукция на тележках отправляется на склад готовой продукции.

Апробация разработанных составов в промышленных условиях осуществлялась в ООО «Инжиниринговая конструкторская компания» (г. Саранск). Акт опытно-производственного апробирования сухих строительных смесей с полифункциональными модификаторами и ТУ приведены в приложении 1.

6.5. Выводы по главе 6

1. Изучена кинетика набора пластической прочности цементных композитов на основе составов ССС в зависимости от режима механоактивации, вида и содержания модифицирующих добавок. Экспериментально подтверждена возможность регулирования времени начала активного набора прочности, исходя из предъявляемых требований, в достаточно широком временном интервале – от 1,5 до 3,5 часов.

2. На основе метода наименьшего покрытия проведен фрактальный анализ кривых деформирования разработанных составов цементных композитов при сжатии. Определены значения индексов фрактальности и фрактальных размерностей композитов на основе ССС с полифункциональными добавками. Введен коэффициент K_D , отражающий отношение фрактальных размерностей, полученных из анализа временных зависимостей прироста напряжений и относительных деформаций; установлена корреляционная зависимость коэффициента K_D с пределом прочности при сжатии. Из анализа изменения индекса фрактальности в процессе нагружения образца сжимающей нагрузкой определены положения «критических» точек кривых деформирования, характеризующих: зарождение в структуре первых микротрещин; начало процесса интенсивного образования микро- и макродефектов; момент формирования макротрещин, приводящих к лавинообразному разрушению образца.

3. Установлены закономерности изменения технологических и эксплуатационных характеристик разработанных цементных композитов на основе составов сухих строительных смесей с полифункциональными добавками. Выявлены оптимальные составы с комплексом улучшенных характеристик: предел прочности при сжатии 44,3÷56,9 МПа; водоудерживающая способность 98÷99%; адгезионная прочность 0,69÷1,04 МПа; водопоглощение по массе 5,8÷9,1%; объем открытых капиллярных пор 10,9÷15,2%. Разработанные составы ССС соответствуют маркам по подвижности П_{к2} ÷ П_{к3} и морозостойкости – F75÷F300.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Разработаны составы сухих строительных смесей с полифункциональными модификаторами на основе минеральных и пластифицирующих добавок. Цементные композиты на основе ССС с комплексными модификаторами обладают комплексом следующих эксплуатационных и технологических характеристик: предел прочности при сжатии $44,3 \div 56,9$ МПа; водоудерживающая способность $98 \div 99$ %; адгезионная прочность $0,69 \div 1,04$ МПа; водопоглощение по массе $5,8 \div 9,1$ %; объем открытых капиллярных пор $10,9 \div 15,2$ %; марка по подвижности $P_{к2} \div P_{к3}$; морозостойкость – $F75 \div F300$.

2. Установлены закономерности комплексного влияния пластифицирующей (суперпластификатор Melflux 1641 F) и минеральных добавок 4 видов (микрокремнеземы конденсированные неуплотненный и уплотненный Новокузнецкие МК-85 и МКУ-85, микрокремнезем неуплотненный Братский МК-85 и метакаолин) на водопотребность и загущающую способность цементных вяжущих. Экспериментально подтверждено, что наиболее рациональным способом повышения эффективности модификаторов цементных композитов на основе минеральных добавок является их использование в виде полифункциональных добавок совместно с суперпластификаторами.

3. Установлено влияние комплексных модификаторов на основе минеральных добавок и поликарбоксилатного пластификатора на изменение поровой структуры цементного камня. Выявлено, что формирование наибольшего объема открытых капиллярных пор и, как следствие, резкое повышение водопоглощения наблюдается при использовании Братского микрокремнезема. Наименьшее влияние на процесс порообразования оказывает введение метакаолина и микрокремнезема Новокузнецкого неуплотненного.

4. Разработаны составы вяжущих на основе цемента марки ЦЕМ I 42,5Б производства ОАО «Мордовский цементный завод» и минеральных добавок (микрокремнезем, метакаолин) с учетом снижения расхода дорогого импортного пластификатора Melflux1641 F при обеспечении необходимого уровня технологических и эксплуатационных характеристик цементных композитов. Оптимальные составы по прочностным показателям получены при введении: от 6

до 15 % микрокремнезема Новокузнецкого уплотненного и содержания пластификатора $0.4 \div 0.6$ %; метакаолина – от 2 до 4.5% и Melflux1641 F – $0.2 \div 0.6$ % от массы вяжущего. При использовании в качестве минеральной добавки метакаолина предел прочности при сжатии в зоне оптимума превышает 90 МПа

5. Установлены оптимальные режимы механизации составов ССС с полифункциональными модификаторами на основе минеральных и пластифицирующих добавок. Наибольшие прочностные показатели для составов, содержащих ВМК, достигнуты при 2-ом режиме; для составов с микрокремнеземом – при 1-ом режиме помола.

6. Изучена кинетика набора пластической прочности цементных композитов на основе ССС в зависимости от режима механоактивации, вида и содержания модифицирующих добавок. Экспериментально подтверждена возможность регулирования времени начала активного набора прочности, исходя из предъявляемых требований, в достаточно широком временном интервале – от 1,5 до 3,5 часов.

7. Разработаны экспериментально-статистические модели и проведен их анализ по оценке влияния варьируемых смесевых факторов и режимов механоактивации на изменение объемов допустимых решений по водопотребности составов и пределу прочности при сжатии цементных композитов на основе модифицированных составов ССС в возрасте 3, 7 и 28 суток твердения. Установлено, что в возрасте 3-х суток около 90 % возможных составов с метакаолином имеют прочность не менее 22 МПа, а с микрокремнеземом Новокузнецким уплотненным – 10 МПа; в возрасте 7 суток, соответственно, 25 и 20 МПа; в возрасте 28 суток – 35 и 22 МПа. На основе анализа полигонов распределения уровней факторов модифицированных цементных растворов выявлено влияние режимов механоактивации, доли песка, минеральных и пластифицирующих добавок на прочностные показатели цементных композитов на основе модифицированных составов ССС.

8. Предложена методика определения индекса фрактальности в качестве локального показателя кривых деформирования при сжатии, основанная на методе минимального покрытия. На основе фрактального анализа предложен подход, позволяющий определять положение точек бифуркации на кривой дефор-

мирования цементных композитов, что позволяет получить ценную информацию о разрушении композитов под действием механической нагрузки. Определены значения индексов фрактальности и фрактальных размерностей разработанных ССС с полифункциональными добавками. Введен коэффициент K_D , отражающий отношение фрактальных размерностей, полученных из анализа временных зависимостей прироста напряжений и относительных деформаций; установлены корреляционные зависимости K_D с пределом прочности при сжатии. Из анализа изменения индекса фрактальности в процессе нагружения образца сжимающей нагрузкой определены положения «критических» точек кривых деформирования, характеризующих: зарождение в структуре первых микротрещин; начало процесса интенсивного образования микро- и макродефектов; момент формирования макротрещин, приводящих к лавинообразному разрушению образца.

9. Разработана технологическая схема производства сухих строительных смесей с полифункциональными добавками.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Разработанные составы сухих строительных смесей с полифункциональными модификаторами на основе минеральных и пластифицирующих добавок, могут быть использованы на существующих и вновь создаваемых предприятиях по производству ССС различного назначения. Разработанные экспериментально-статистические модели и алгоритмы оптимизации составов ССС могут быть использованы при проведении дальнейших исследований цементных композитов на основе цементных вяжущих с комплексными добавками.

Разработанную методику определения «критических» точек кривых деформирования при сжатии на основе фрактальных методов анализа необходимо апробировать на широком классе строительных композитов, а так же изучить характер изменения уровней контролируемых напряжений и деформаций в зависимости от интенсивности и длительности агрессивных воздействий, в том числе и в условиях природных климатических факторов.

Результаты диссертационного исследования расширяют методологические основы строительного материаловедения и могут быть использованы в учебном процессе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winter, C. Die europäische Trockenmörtelindustrie (Teil 1) / C. Winter, J. Plank // ZKGInternational. – 2007. – Vol. 60, №6. – Pp. 62-69.
2. Заярный, А.А. Диверсификация технологии производства сухих смесей на основе высококачественных цементов // Учёные записки ЗабГУ. Серия: Физика, математика, техника, технология. – 2014. – №3 (56). – С. 29-35.
3. Савельев, А.А. Инновационное решение в модификации сухих строительных смесей / А.А.Савельев // Сухие строительные смеси. – 2012. – №4. – С. 52-53.
4. Ботка, Е.Н. Рынок сухих строительных смесей России. Итоги и перспективы // СтройПРОФИ. – 2014. – №5 (21). – С. 46-47.
5. ГОСТ 31189-2003. Смеси сухие строительные. Классификация. Нормативно-технический документ. Текст. Введ. 1.03.2004 – М.: ФГУП ЦПП, 2003. – 16 с.
6. ГОСТ на ССС [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.spsss.ru/gost/> – Загл. с экрана. – (Дата обращения: 15.02.2014).
7. Доманская, И.К. О проблемах и методах подбора составов сухих строительных смесей / И.К. Доманская // Сухие строительные смеси. – 2010. – № 5. – С. 22-23.
8. ГОСТ 31357-2007. Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2008.
9. Корнеев, В.И. Производство ССС – новая отрасль строительной индустрии / В.И. Корнеев // Популярное бетоноведение. – 2005. – № 6 (8). – С. 49-55.
10. Зозуля, П.В. Оптимизация гранулометрического состава и свойств заполнителей и наполнителей для сухих строительных смесей / П.В. Зозуля // Сборник тезисов. 3-я Международная конференция «Сухие строительные смеси для XXI века: Технологии и бизнес». – 2003. – С. 12-13.
11. Лесовик, В.С. Строительные композиты на основе отсевов дробления бетонного лома и горных пород / В.С. Лесовик, С.-А.Ю. Муртазаев, М.С. Сайдумов // Грозный, МУП «Типография», 2012. – 192 с.

12. Кашибадзе, Н.В. Шлак Оскольского электрометаллургического комбината как наполнитель для сухих смесей / Н.В. Кашибадзе, Л.Х. Загороднюк, Л.Д. Шахова // Сб. тр. Международ. научно-техн. конф. «Новые энерго-и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов. Пенза, 2008. – С. 69-71.
13. Лесовик, В.С. Строительные композиты на основе композиционного шлако-цементного вяжущего / В.С. Лесовик, М.С. Агеева, А.В. Иванов // Вестник центрального регионального отделения РААСН. № 11 (к 20-летию РААСН): Материалы академических научных чтений «Проблемы архитектуры, градостроительства и строительства в социально-экономическом развитии регионов» / РААСН, ТГТУ. – Тамбов-Воронеж: Изд-во Першина Р.В., 2012. – С. 231-233.
14. Загороднюк, Л.Х. Сталеплавильный шлак – малоэнергоемкий наполнитель композиционных материалов / Л.Х. Загороднюк // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Белгород, 5-8 окт. 2010 г. Белгор. гос. технол. ун-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. – Ч.1. С. 148-153.
15. Лесовик, В.С. Гранулированные шлаки в производстве композиционных вяжущих / В.С. Лесовик, М.С. Агеева, А.В. Иванов. НТЖ «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова». № 3. – Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – С. 29-32.
16. Безбородов, В.А. Использование отходов промышленности для производства сухих строительных смесей / В.А. Безбородов, М.В. Кудоманов // Известия вузов. Строительство. – 2013. – № 1. – С. 39-44.
17. Василик, П.Г. Применение волокон в сухих строительных смесях / П.Г. Василик, И.В. Голубев // Строительные материалы. – 2002. – № 9. – С. 26-27.
18. ГОСТ 24211-2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2010.

19. Копаница, Н.О. Тонкодисперсные добавки для наполненных вяжущих на основе цемента / Н.О. Копаница, Л.А. Аниканова, М.С. Макаревич // Строительные материалы. – 2002. – №9. – С. 2-3.
20. Тараканов, О.В. Влияние минеральных добавок на прочность цементно-песчаных растворов (часть 1) / О.В. Тараканов, Е.А. Белякова, Е.О. Тараканова // Сухие строительные смеси. – 2009. – № 4. – С. 16-18.
21. Зоткин, А.Г. Применение наполнителей в строительных смесях / А.Г. Зоткин // Сухие строительные смеси. – 2009. – № 3. – С. 66-68.
22. Rahmani, H. Effects of silica fume and natural pozzolanas on sulfuric acid resistance of dense concretes / H. Rahmani, A.A. Ramzaniyanpour // Asian journal of civil engineering (building and housing). – 2008. – Vol. 9, № 3. – Pp. 303-319.
23. Hernández, Y. A study of mortars prepared with fly ash and silica fume for use in structures exposed to marine environments / Y. Hernández, O. de Rincón, R. Fernández // Revista de Metalurgia. – 2003. – Vol 39, № Extra – Pp. 137-142.
24. Koting, S. Effects of using silica fume and polycarboxylate-type superplasticizer on physical properties of cementitious grout mixtures for semiflexible pavement surfacing / S. Koting, M. RehanKarim, H. Mahmud, et al., // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 596364. – 7 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/596364>.
25. Rathish Kumar, P. High performance superplasticized silica fume mortars for ferrocement works / FactaUniversitatis. Series: Architecture and Civil Engineering. – 2010. – Vol. 8, № 2. – Pp. 129-134.
26. Ramyar, K. Strength of silica fume incorporated mortar specimens exposed to high temperature / International Symposium on Structural and Earthquake Engineering. – October 14, 2002. – Middle East Technical University, Ankara, Turkey. – Pp. 437-444.
27. Yunsheng, Xu Improving the workability and strength of silica fume concrete by using silane-treated silica fume / Yunsheng Xu, D.D.L. Chung // Cement and Concrete Research. – 1999. – 29 Vol. 29, № 3. – Pp. 451–453.

28. Arroudj, K. Reactivity of fine quartz in presence of silica fume and slag / K. Arroudj, A. Zenati, M. NadjibOudjit, A. Bali, A. Tagnit-Hamou // Engineering. – 2011. – Vol. 3, № 6. – Pp. 569-576.
29. Zelić, J. The effect of silica fume additions on the durability of portland cement mortars exposed to magnesium sulfate attack / J. Zelić, I. Radovanović, D. Jozić // *Materiali in tehnologije/Materials and technology*. – 2007. – Vol. 41 (2). – Pp. 91–94.
30. Гамалий, Е.А. Комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбонатов и активных минеральных добавок для тяжелого конструкционного бетона: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Гамалий Елена Александровна. – Челябинск, 2009. – 217 с.
31. Эмралиева, С.А. Ультрадисперсные пуццолановые добавки для гидроизоляционных растворов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Эмралиева Светлана Анатольевна. – Омск, 2009. – 153 с.
32. Баранова, Г.П. Смешанные вяжущие на основе композиций цементов с сульфобелитоалюминатными и микрокремнеземистыми добавками: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Баранова Галина Павловна. – Красноярск, 2004. – 157 с.
33. Нгуен Динь Чинь Высокопрочные бетоны с комплексным применением золы рисовой шелухи, золы-уноса и суперпластификаторов / Нгуен Динь Чинь, Нгуен Тхе Винь, Ю.М. Баженов // Вестник МГСУ. – 2012. – №1. – С. 77-82.
34. Гамалий, Е.А. Структура и свойства цементного камня с добавками микрокремнезема и поликарбонатного пластификатора / Е.А. Гамалий, Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия: Строительство и архитектура. – 2009. – № 16. – С. 29-35.
35. Зиновьев, А.А. Кладочные растворы повышенной высоло- и морозостойкости с добавками микрокремнезема и омыленного таллового пека: монография / А.А. Зиновьев, А.И. Кудяков, Н.В. Дворянинова. – Братск : Изд-во БрГУ, 2011. – 159 с.

36. Khater, H.M. Influence of metakaolin on resistivity of cement mortar to magnesium chloride solution // *Ceramics – Silikáty*. – 2010. – 54 (4). – Pp. 325-333.
37. Mlinárik, L. Impact of metakaolin – a new supplementary material – on the hydration mechanism of cements / L. Mlinárik, K. Kopecskó // *Acta Technica Napocensis: Civil Engineering & Architecture*. – 2013. – Vol. 56, № 2. – Pp. 100-110.
38. Shekarchi, M. Transport properties in metakaolin blended concrete / M. Shekarchi, A. Bonakdar, M. Bakhshi, A. Mirdamadi, B. Mobasher // *Construction and Building Materials*. – 2010. – № 24(11). – Pp. 2217-2223.
39. Justice, J.M. Influence of Metakaolin Surface Area on Properties of Cement-based Materials / J.M. Justice, K.E. Kurtis // *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, September. – 2007. – Vol. 19, № 9. – Pp. 762-771.
40. Justice, J.M. Comparison of Two Metakaolins and Silica Fume Used as Supplementary Cementitious Materials / J.M. Justice et al. // *Seventh International Symposium on Utilization of High-Strength/High-Performance Concrete*. – American Concrete Institute, Farmington Hills, MI. – 2005. – Vol. 1. – Pp. 213-236.
41. Azhar, M. Strength development in concrete by incorporating metakaolin / M. Azhar, M. Mohsin, A. Qureshi // *International Journal of Advanced Trends in Computer Science and Engineering*. – 2013. – Vol. 2, № 1. – Pp. 634-639.
42. Kheireddine, A. et al. Effect of slag, natural pozzolana and metakaolin on mortar properties / *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*. – 2013. – Vol. 5, № 08. – Pp. 1652-1661.
43. Mikhailenko, P. Durability of Cement Paste with Metakaolin / *Theses and dissertations*. 2012. – 107 p.
44. John, N. Strength Properties of Metakaolin Admixed Concrete / *International Journal of Scientific and Research Publications (IJSRP)*. – June 2013. – Vol. 3, Issue 6.
45. Та Минь Хоанг Мелкозернистый бетон с добавкой метакaoлина: дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Та Минь Хоанг. – М., 2001. – 162 с.

46. Захаров, С.А. Преимущества применения высокоактивного метакеолина в бетонах и ССС / С.А. Захаров // Бетоны & сухие смеси. – 2007. – 1Б (48/Б). – С. 14-15.
47. Кирсанова, А.А. Комплексный модификатор с метакеолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Т.М. Аргынбаев, З.В. Стафеева // Вестник ЮУрГУ. Серия: Строительство и архитектура. – 2013. – Т. 13, №1. – С. 49-56.
48. Пустовгар, А.П. Применение метакеолина в сухих строительных смесях / А.П. Пустовгар, А.Ф. Бурьянов, Е.В. Васильев // Строительные материалы. – 2010. – №10. – С. 78-81.
49. Копаница, Н.О. Наполненные вяжущие вещества для сухих строительных смесей / Н.О. Копаница, М.С. Макаревич // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 2. – С. 46-48.
50. Копаница, Н.О. Тонкодисперсные добавки для сухих строительных смесей / Н.О. Копаница // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 1. – С. 28-30.
51. Саградян, А.А. Изучение свойств тяжелого бетона, модифицированного органоминеральной добавкой, включающей зольные микросферы / А.А. Саградян, Г.А. Зимакова // Известия вузов. Строительство. – 2012. – № 4. – С. 26-31.
52. Михайлюта, Е.С. К вопросу влияния механоактивации на свойства метакеолина / Е.С. Михайлюта, В.В. Коледа, Е.В. Алексеев // Сухие строительные смеси. – 2011. – № 2. – С. 30-31.
53. Калашников, В.И. Бетоны нового поколения на основе сухих тонкозернисто-порошковых смесей / В.И. Калашников, О.В. Тараканов, Ю.С. Кузнецов и др. // Инженерно-строительный журнал. 2012. № 8 (34). С. 47-53.
54. Калашников, В.И. Классификационная оценка цементов в присутствии суперпластификаторов для высокопрочных бетонов / В.И. Калашников, В.С. Демьянова, А.А. Борисов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 1999. – № 1. – С. 39.

55. Калашников, В.И. Влияние суперпластификатора на твердение цемента / В.И. Калашников, Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова и др. // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2001. – № 1. – С. 28.
56. Борисов, А.А. Классификация реакционной активности цементов в присутствии суперпластификаторов / А.А. Борисов, В.И. Калашников, П.В. Ащеулов // Строительные материалы. – 2002. – № 1. – С. 10-12.
57. Калашников, В.И. Тонкодисперсные реологические матрицы и порошковые бетоны нового поколения // Сб. статей междунар. науч.-практич. конф. «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». Пенза: Приволжский дом знаний, 2007. С. 9–18.
58. Эффективные сухие строительные смеси на основе местных строительных материалов / В.С. Демьянова, В.И. Калашников, Н.М. Дубошина и др. – М.: АСВ, 2001. – 209 с.
59. Демьянова, В.С. Сухие строительные смеси, модифицированные химическими добавками / В.С. Демьянова, Н.М. Дубошина // Известия вузов. Строительство. – 1998. – №4-5. – С. 69–72.
60. Демьянова, В.С. Оценка реологической активности портландцементов в присутствии суперпластификатора / В.С. Демьянова // Жилищное стр-во. – 2000. – №11. – С.17-18.
61. Демьянова, В.С. Сухие смеси повышенной гидрофобности / В.С. Демьянова // Жилищное стр-во. – 2004. – №10. – С. 22-23.
62. Демьянова, В.С. Comparative estimion of domestic and foreign superplastizens for manufacture of high strength concrete / В.С. Демьянова, В.И. Калашников, О.В. Гринцова // Asian journal of civil engineering. (building and housing). – 2002. – Vol 3., No. 2. – Pp. 85-81.
63. Калашников, В.И. Рекомендации по применению ускоряющей пластифицирующей добавки ПДО-М в производстве сборного и монолитного железобетона / В.И. Калашников, И.И. Романенко, А.С. Мишин и др. // Пензенский ИСИ, НИИЖБ Госстроя СССР – Пенза. – 1989. – 16 с.

64. Калашников, В.И. Значение процедурно-хронологического фактора при получении высокостабилизированных композиций с суперпластификаторами / В.И. Калашников, Н.И. Макридин // Механика и технология композиционных материалов: материалы IV Национальной конференции. – София .: БАН. – 1985. – С. 127-130.

65. Иванов, И.А. Влияние суперпластификатора С-3 на свойства бетона / И.А. Иванов, Н.И. Макридин, В.И. Калашников и др. // Материалы IX Всесоюзной конференции по бетону и железобетону (Ташкент, 1983). – Пенза. – 1983. – С. 15-18.

66. Калашников, В.И. Сравнительная эффективность действий пластификаторов в зависимости от вида композиций и метода оценки консистенции / В.И. Калашников, И.А. Иванов, Н.И. Макридин и др. // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи.: Тез. докл. IV Всесоюзного симпозиума. Ч.1. – Юрмала. – 1982, – С. 139-142.

67. Механизм действия пластификаторов [Электронный ресурс] / Режим доступа:
http://www.baurum.ru/_library/?cat=additives_adjusting_properties&id=299 – Загл. с экрана. – (Дата обращения: 15.03.2015).

68. Дергунов, С.А. Влияние различных пластификаторов на физико-механические характеристики камня / С.А. Дергунов, А.С. Нестренко // Сухие строительные смеси. – 2009. – № 4. – С. 32-33.

69. Дергунов, С.А. Влияние пластификаторов различных химических основ на реологию смесей / С.А. Дергунов, А.С. Нестренко // Сухие строительные смеси. – 2009. – № 3. – С. 59-61.

70. Кузьмина, В.П. Эффективность применения механоактивации при производстве сухих строительных смесей [Электронный ресурс] / В.П. Кузьмина // Balmix. Сухие строительные смеси для XXI века: технологии и бизнес: Сб. докладов. – Великий Новгород, 2010. – Режим доступа: http://www.spsss.ru/confer/confer_archive/reports/doclad10/kuzmina.pdf, свободный. – Загл. с экрана.

71. Кузьмина, В.П. Расширение заводов сухих строительных смесей линиями для механоактивации полупродуктов (цветные цементы или премиксы) [Электронный ресурс] / В.П. Кузьмина // VI международная конференция «BaltiMix». – СПб, 2006. – Режим доступа: http://www.spsss.ru/confer/confer_archive/reports/doclad06/kuzmina.php, свободный. – Загл. с экрана.

72. Леонович, С.Н. Особенности активации и самоактивации цементов / С.Н. Леонович, Г.Л. Щукин, А.Л. Беланович, В.П. Савенко, А.И. Пелюшкевич // Сухие строительные смеси. – 2010. – № 3. – С. 34-37.

73. Лесовик, В.С. Степень гидратации композиционных вяжущих как фактор коррозии арматуры в бетоне / В.С. Лесовик, А.В. Савин, Н.И. Алфимова // Известия вузов. Строительство. – 2013. – № 1. – С. 28-33.

74. Кузьмина, В.П. Виброцентробежные мельницы. Принцип воздействия на формирование свойств полупродуктов для ССС / В.П. Кузьмина // BaltiMix. Сухие строительные смеси для XXI века: технологии и бизнес: Сб. докладов. – СПб, 2007 – Режим доступа: http://www.spsss.ru/confer/confer_archive/reports/doclad07/kuzmina.doc, свободный. – Загл. с экрана.

75. Котов, С.В. Влияние интенсификаторов помола различной природы на процессы измельчения и свойства белого портландцемента / С.В. Котов, С.П. Сивков // Сухие строительные смеси. – 2013. – № 2. – С. 28-31.

76. Портландцемент ЦЕМ I 42,5Б. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.mordovcement.ru/portlandcement_cem_i_425b.html. Загл. с экрана.

77. Республика Мордовия. [Электронный ресурс]. – Режим па: http://www.priroda.ru/regions/nedra/detail.php?SECTION_ID=&FO_ID=621&ID=8962. Загл. с экрана.

78. Административное устройство, природа и ресурсы / полезные ископаемые. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://geo13.ru/atlas/nature/3>. Загл. с экрана.

79. Антипина, С.А. Исследование поведения микрокремнезема при термической обработке [Электронный ресурс] / С.А. Антипина, Л.В. Дроздов. – Режим доступа: <http://www.tpu.ru/files/nu/ignd/section15-06.pdf>.
80. ТУ 5743–048–02495332–96 Микрокремнезем конденсированный.
81. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1998. – 768 с.
82. Кудяков, А.И. Сухие растворные смеси с гранулированными органоминеральными воздухововлекающими добавками / А.И. Кудяков, С.А. Белых, А.М. Даминова // Вестник ТГАСУ № 3, 2009. – С. 101-110.
83. ТУ 572901–001–65767184–2010 Рекомендации по использованию ВМК производства ООО «Синерго»
84. Melflux 1641 F [Электронный ресурс]. – Режим па: <http://www.dinko-group.com/wares-all/325.html>. Загл. с экрана.
85. Низина, Т.А. Модификация цементных композитов водорастворимыми аддуктами нанокластеров углерода / Т.А. Низина, А.Н. Пономарев, С.Н. Кочетков, А.А. Козеев // [Электронный ресурс] – Условия доступа: <http://www.ntsр.info/science/library/3891.htm>. Загл. с экрана.
86. Низина, Т.А. Оптимизация составов наномодифицированных цементных вяжущих / Т. А. Низина, С. Н. Кочетков // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 1. – С. 35-41.
87. Низина, Т.А. Оценка эффективности влияния наномодификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов в зависимости от вида пластифицирующих добавок / Т.А. Низина [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 2. – С. 43-49.
88. Киски, С.С. Исследование возможности модификации карбоксилатных пластификаторов в составе модифицированных мелкозернистых бетонных смесей / С.С. Киски, И.В. Агеев, А.Н. Пономарев и др. // Инженерно-строительный журнал. – СПб. 2012. №8. – С. 42-46.
89. Иванова, В.С. Синергетика : Прочность и разрушение металлических материалов / В.С. Иванова. – М. : Наука, 1992. – 160 с.

90. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин. – М. : Мир, 1977. – 512 с.
91. Хакен, Г. Синергетика / Г. Хакен. – М. : Мир, 1980. – 406 с.
92. Хакен, Г. Синергетика : Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах / Г. Хакен. – М. : Мир, 1985. – 419 с.
93. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. – М. : Наука, 1994. – 384 с.
94. Встовский, Г.В. Фрактальная модель усталостного разрушения : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07 / Встовский Григорий Валентинович. – М., 1990. – 20 с.
95. Неймарк, А.В. Термодинамический метод расчета поверхностной фрактальной размерности / А. В. Неймарк // Письма в журн. exper. и теорет. физики. – 1990. – Т. 51, № 10. – С. 535–538.
96. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б. М. Смирнов. – М. : Наука, 1991. – 136 с.
97. Бобрышев, А.Н. Синергетика дисперсно-наполненных композитов / А. Н. Бобрышев, В. Н. Козоматов, Р. И. Авдеев, В. И. Соломатов. – М. : ЦКТ, 1999. – 252 с.
98. Кучерявский, С.В. Применение методов фрактального анализа для исследования структуры пористых металлических материалов: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.01 / Кучерявский Сергей Владимирович. – Барнаул, 2001. – 223 с.
99. Mandelbrot, B.B. The fractal geometry of nature / B. B. Mandelbrot. – N.Y. : Freeman, 1983. – 480 p.
100. Mandelbrot, B.B. Self-affine fractal sets. – In: Fractals in Physics, 1986, eds. L. Pietronero & E. Tosatti, North-Holland, Amsterdam, pp. 3-28. Имеется перевод: Фракталы в физике / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. – М.: Мир, 1988.
101. Федер, Е. Фракталы : пер. с англ. / Е. Федер. – М. : Мир, 1991. – 254 с.
102. Старченко, Н.В. Индекс фрактальности и локальный анализ хаотических временных рядов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.01.03 / Старченко Николай Викторович. – М., 2005. – 122 с.

103. Низина, Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 258 с.

104. Селяев, В.П. Фрактальные модели разрушения бетонов / В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина, В.А. Неверов, П.В. Селяев // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – №1 . – С. 11-22.

105. Фролкин, О.А. Компьютерное моделирование и анализ структуры композиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Фролкин Олег Анатольевич. – Саранск, 2000. – 223 с.

106. Фролкин, О.А. Компьютерный анализ фрактальной размерности пор / О.А. Фролкин, В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина, П.В. Селяев // Долговечность строительных материалов и конструкций : материалы науч.-практ. конф. – Саранск, 2000. – С. 112.

107. Селяев, В.П. Фрактальный анализ поровой структуры и свойств импрегнированных наполненных цементных композитов / В.П. Селяев, Ю.А. Макаров // Современные проблемы строительного материаловедения : материалы VI акад. Чтений / Рос. Акад. Архитектуры и строит. Наук. – Иваново, 2000. – С.103-110.

108. Низина, Т.А. Определение фрактальной размерности как структурного параметра при анализе полимерных композитов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, Ю.А. Ланкина, В.В. Цыганов // Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения: Десятые Академические чтения РААСН. – Казань: Изд-во КГАСУ, 2006. – С. 73-76.

109. Низина, Т.А. Анализ плотности фрактальных кластеров наполненных эпоксидных композитов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, Ю.А. Ланкина // Строительное материаловедение – теория и практика: Сборник трудов. – М.: Изд-во СИП РИА, 2006. – С.97-98.

110. Низина, Т.А. Анализ поровой структуры цементных композитов на основе методов фрактальной геометрии / Т.А. Низина, В.П. Селяев, А.Н. Зимин //

Актуальные вопросы строительства: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – С. 212 – 217.

111. Селяев, В.П. Фрактальный анализ структуры наполненных эпоксидных композитов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, Ю.А. Ланкина, В.В. Цыганов // Известия ТулГУ. Серия: Строительные материалы, конструкции и сооружения. Вып. 10. – Тула: Изд-во ТулГУ, 2006. – С. 123-128.

112. Селяев, В.П. Фрактальный анализ структуры наполненных полимерных композитов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, Ю.А. Ланкина // Известия ВУЗов. Строительство. 2007, № 4. – С. 43–48.

113. Низина, Т.А. Экспериментально-теоретические основы прогнозирования и повышения долговечности защитно-декоративных покрытий: дис. ... докт. техн. наук. – Саранск, 2007. – 408 с.

114. Идентификация и анализ пористости строительных материалов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, О.А. Фролкин, В.В. Цыганов, Ю.А. Ланкина // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006610364 от 24.01.2006 г. в Роспатенте по заявке № 2005613072 от 24.11.2005г.

115. Низина, Т.А. Материальная база вуза как инновационный ресурс развития национального исследовательского университета / Т.А. Низина, В.П. Селяев // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций факторов : материалы Всеросс. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 115-121.

116. Нисон, Стив. Японские свечи: графический анализ финансовых рынков. Перевод с англ. Дозорова Т., Волкова М. М.: Изд-во «Диалог», 1998. – 336с.

117. Князева, Е.Н. Законы эволюции и самоорганизации сложных систем / Е.Н. Князева, С.П. Курдюмов. – М.: Наука, 1994. – 236 с.

118. Музыка, О.А. Бифуркации в природе и обществе: естественнонаучный и социосинергетический аспект // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – № 1 – С. 87-91. URL: www.rae.ru/snt/?section=content&op=show_article&article_id=6720 (дата обращения: 07.04.2015).

119. Козлов, В.В. Сухие строительные смеси: Учеб. Пособие для вузов. – М.: АСВ, 2000. – 96 с.

120. Лесовик, В.С. Сухие строительные смеси с использованием базальтового волокна / В.С. Лесовик, Г.Г. Ильинская // III Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь в начале нового столетия». Губкин. – 2010. – С. 641–643.

121. Лесовик, В.С. Армирующие добавки мелкозернистых композиций / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, Г.Г. Ильинская // Проблемы инновационного био-сферно-совместимого социально-экономического развития в строительстве, жилищно-коммунальном и дорожном комплексах: 2-я международ. науч.-практ. конф., Брянск, 30 ноября 2010 г. / Брянская гос. инженер.-техн. акад. – Брянск, 2010 – С. 181-187.

122. Баженов, Ю.М. Технология сухих строительных смесей: учебное пособие / Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков, Г.А. Денисов. – М: Издательство АСВ, 2003. – 96 стр.

123. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона: монография / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Казанский Государственный архитектурно-строительный университет: Издательство «Палеотип». 2006. – 244 с.

124. Федосов, С.В. Мелкозернистый бетон высокой прочности / С.В. Федосов, М.В. Акулова, А.М. Краснов и др. // Известия казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2010. – № 2 (14). – С. 286-291.

125. Корнеев, В.И. Сухие строительные смеси (состав, свойства): учебн. пособие / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля – М.: РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2010. – 320 с.

126. Логанина, В.И. Структура и свойства тонкодисперсных наполнителей на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, К.А. Сергеева // Вестник гражданских инженеров. – Спб, 2012. – №2(31). – С. 167-169.

127. Тараканов, О.В. Комплексные добавки в производстве цементных растворов и бетонов / О.В. Тараканов, Т.В. Пронина, Е.О. Тараканова // Технологии бетонов. – 2008. – №11. – С. 8-10.

128. Лесовик, В.С. Базальтовое волокно как армирующий материал для сухих строительных смесей / В.С. Лесовик, Г.Г. Ильинская // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов (XIX научные чтения): междунар. науч.-практич. конф., Белгород, 5–8 окт. 2010 г. / Изд-во БГТУ. – Белгород, 2010. – Ч.1. – С. 186–189.

129. Логанина, В.И. Сухие строительные смеси для отделки стен зданий / В.И. Логанина, И.С. Великанова, С.М. Саденко. – Пенза: ЦНТИ, 2005.

130. Сухие строительные смеси: Справ. пособие / Е.К. Карапузов, Г. Лутц, Х. Герольд и др. – К.: Техніка, 2000. – 226.

131. Федосов, С.В. Механомагнитная активация водных растворов химических добавок как способ модифицирования мелкозернистого бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, № 3. – С. 111-115.

132. Тараканов, О.В. Применение комплекса минеральных добавок в составе органоминеральных модификаторов бетона [Электронный ресурс] / Тараканов О.В., Тараканова Е.О. // СтройПРОФИль №8 (78) – 2009. Режим доступа: <http://stroypofile.com/archive/3810>.

133. Малайрэу, Ю.А. Синтез и исследование свойств поликарбоксилатных пластификаторов / Ю.А. Малайрэу, Е.А. Индейкин // Шестьдесят шестая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 23 апреля 2013 г., Ярославль: электрон. сб. тез. докл. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2013. – С. 99.

134. Сахибгареев, Р.Р. Управление процессами структурообразования модифицированных цементных бетонов: автореферат дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Сахибгареев Ринат Рашидович. – Уфа, 2010. – 51 с.

135. Поспелова, М.А. Регулирование кинетики твердения цементных систем химическими добавками: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Поспелова Марина Алексеевна. – Белгород, 2003. – 130 с.

136. Зимин, А.Н. Эпоксиретановые композиты и защитные покрытия на их основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Зимин Александр Николаевич. – М., 2011. – 25 с.

137. Касторных, Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы: учебно-справочное пособие / Л.И. Касторных. – 2-е изд. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 221 с.

138. Балбалин, А.В. Влияние полифункциональных добавок на пластическую прочность ССС с повышенными эксплуатационными характеристиками // Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов : материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2013. – С. 97-101.

139. Молчанов, В.И. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.

140. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.

141. Кузьмина, В.П. Эффективность применения механоактивации при производстве сухих строительных смесей / В.П. Кузьмина // Сухие строительные смеси. – 2011. – № 2. – С. 32-35.

142. Селяев, В.П. Анализатор распределения частиц наполнителя по размерам / В.П. Селяев, Т.А. Низина, В.А. Минеев // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2007611001 от 6.03.2007 г. в Роспатенте по заявке №2007610002 от 11.01.2007 г.

143. Вознесенский, В. А. Компромиссная многофакторная оптимизация гарантированного качества шлакощелочных вяжущих (повышение прочности и морозостойкости, минимизация расхода ресурсов) / В.А. Вознесенский,

Т.В. Ляшенко, А.Д. Довгань // Современное промышленное и гражданское строительство. – Т. 3, № 1. – 2007. – С. 5-15.

144. Ляшенко, Т.В. Области допустимых технологических решений в полном и локальных полях свойств композитов // Вісник Одес. ДАБА. – Одеса: Місто-майстрів. – 2001.– Вип. 5. – с. 75-80.

145. Захаров, С.А. Высокоактивный метакаолин – современный активный минеральный модификатор цементных систем / С.А. Захаров, Б.С. Калачик // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 56-57.

146. Мухачёв, В.А. Планирование и обработка результатов эксперимента: учебное пособие. – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2007. – 118 с.

147. Джашеев, К.А.-М. Номограммный метод анализа результатов многофакторного эксперимента / К.А.-М. Джашеев, З.А.-М. Джашеева // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 8 – С. 19-28. URL: www.rae.ru/snt/?section=content&op=show_article&article_id=4968 (дата обращения: 24.04.2015).

148. Кондращенко, Е.В. Определение пластической прочности растворных и бетонных смесей / Е.В. Кондращенко, В.И. Кондращенко, В.Д. Кудрявцева и др. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічні технології та екологія. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2012. – № 32. – С. 54-61.

149. Секретная, В.Н. Оптимизация организационно-технологических решений устройства высокопрочных бетонных полов с помощью математического моделирования / В.Н. Секретная // Градостроительство и территориальное планирование: Науч.-техн. Сборник / Ответ. ред. Н.Н. Осетрин – К., КНУБА, 2013. – Вып. 48. – С. 390-397.

150. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика. М., Знание, 1958. – 64 с.

151. Классен, П.В. Основы техники гранулирования (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / П.В. Классен, И.Г. Гришаев. – М., Химия, 1982. – 272 с., ил.

152. Ребиндер, П.А. Исследование структурно-механических свойств и тиксотропии в олеколлоидных системах / П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова // Коллоидный журнал. – 1948. – №10. – С. 223-241.

153. Пономарев, А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. – СПб. 2009. №6(8). – С. 25-33.

154. Балбалин, А.В. Влияние полифункциональных добавок на пластическую прочность ССС с повышенными эксплуатационными характеристиками // Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов : материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2013. – С. 97-101.

155. Лесовик, В.С. Эффективные сухие смеси для ремонтных и восстановительных работ / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, Д.А. Беликов и др. // Строительные материалы. 2014. № 7. С. 82-85.

156. Загороднюк, Л.Х. К вопросу разработки принципов создания сухих строительных смесей различного функционального назначения / Л.Х. Загороднюк // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Белгород, 5-8 окт. 2010 г. Белгор. гос. технол. ун-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. – Ч.1. С. 143-147.

157. Лесовик, В.С. Повышение эффективности производства сухих строительных смесей: монография / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк. – Белгород: БГТУ, 2014. – 595 с.

158. Кашибадзе, Н.В. Разработка и оптимизация свойств сухих строительных смесей для наливных полов с использованием шлаков / Н.В. Кашибадзе, Л.Х. Загороднюк, М.П. Стрекозова // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород, 2009. – С. 89-95.

159. Лесовик, В.С. Композиционное вяжущее на основе комплексного органико-минерального модификатора для сухих ремонтных смесей / Л.Х. Загород-

нюк, А.В. Шамшуров, Д.А. Беликов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – №2. – С.25-29.

160. Ильинская, Г.Г. Сухие смеси для отделочных работ на композиционных вяжущих / Г.Г. Ильинская, В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, А.С. Коломацкий // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 4. – С. 15–19.

161. Лесовик, В.С. Техногенные продукты производства сухих строительных смесей: монография / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, Л.Д. Шахова. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2010. – 165 с.

162. Лесовик, В.С. Техногенные продукты в производстве сухих строительных смесей / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, Л.Д. Шахова. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. – 196 с

163. Берг, О.Я. Физические основы теории прочности бетона и железобетона. М.: Госстройиздат, 1961. – 56 с.

164. Берг, О.Я. Высокопрочный бетон / О.Я. Берг, Е.Н. Щербаков, Г.Н. Писанко. – М.: Стройиздат, 1971. – 208 с.



Общество с ограниченной ответственностью
Инжиниринговая конструкторская компания

430000, Республика Мордовия, г.Саранск, ул. Пролетарская, д.90а, тел./факс 834(2) 23-16-57 ИНН 1326203079,
 КПП 132601001, р/с 40702810623000410472 в Поволжском филиале ЗАО «Райффайзенбанк»
 г. НижнийНовгород, к/с 30101810300000000847, БИК 042202847

05.03.2015 г.

АКТ

**опытно-производственного апробирования сухих строительных смесей
 с полифункциональными модификаторами**

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель генерального директора ООО «ИКК» Седин С.Б., руководитель производственного участка ООО «ИКК» Бирюков О.В., профессор МГУ им. Н.П. Огарёва Низина Т.А., аспирант МГУ им. Н.П. Огарёва Балбалин А.В., составили настоящий акт о том, что нами было произведено опытно-производственное апробирование сухих строительных смесей с полифункциональными модификаторами, разработанных на кафедре «Строительные конструкции» ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» Низиной Т.А., Балбалиным А.В. Состав строительной смеси содержит: портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б производства ОАО «Мордовцемент», песок (п. Смольный, Ичалковский район Республики Мордовия), микрокремнезем конденсированный неуплотненный МК-85, метакаолин, модификатор «Астрален-С», суперпластификатор Melflux 1641 F.

Изготовленные сухие смеси были использованы для оштукатуривания стен производственного цеха (70 м²) и сварочного участка (45 м²). Перед нанесением штукатурных составов поверхность стен очищалась от пыли и грязи. Составы ССС обладают комплексом следующих физико-механических характеристик: предел прочности при сжатии – 50,9÷54,7 МПа; водопоглощение по массе – 6,2÷6,8%; водопоглощение по объему – 10,9÷11,6%; прочность сцепления затвердевших растворов с бетонным основанием (адгезия) – 0,51÷0,68 МПа. Составы ССС наносились ручным способом. Общее количество отделанной поверхности составило около 250 м².

Зам. генерального директора
 ООО «ИКК»



Руководитель производственного
 участка ООО «ИКК»

Профессор кафедры «Строительные
 конструкции» МГУ им. Н.П. Огарёва

Аспирант кафедры «Строительные
 конструкции» МГУ им. Н.П. Огарёва

С.Б. Седин

О.В. Бирюков

Т.А. Низина

А.В. Балбалин



Общество с ограниченной ответственностью
Инжиниринговая конструкторская компания

УТВЕРЖДАЮ
Зам. генерального директора
ООО «ИКК»
С.Б. Седин
«05» марта 2015 г.



СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ

Технические условия

Саранск 2015

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

СМЕСИ СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ

	Введён
Технические условия	впервые

Дата введения 05.03.2015 г.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает организацию, порядок и контроль производства сухой строительной смеси с полифункциональными модификаторами на основе минеральных и пластифицирующих добавок, предназначенной для штукатурных работ.

2 Нормативные ссылки

В настоящем техническом регламенте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

- ГОСТ 8.568-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования.
- ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны;
- ГОСТ 8736-93 Песок для строительных работ. Технические условия.
- ГОСТ 24211-98 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия;
- ГОСТ 31189-2003 Смеси сухие строительные. Классификация;
- ГОСТ 31356-2007 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний;
- ГОСТ 31357-2007 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Общие технические условия;
- ГОСТ 5802-86 Растворы строительные. Методы испытаний.

– ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы

– ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы.

– ТР 122-01 Технические рекомендации по технологии штукатурных работ внутри зданий.

3 Технические требования

3.1 Сухая строительная смесь должна соответствовать требованиям настоящего стандарта и изготавливаться по технологической документации, утвержденной предприятием-изготовителем.

3.2 Требования к материалам

3.2.1 Для приготовления смеси следует применять материалы:

– портландцемент без минеральных добавок марки ЦЕМ I 42,5БГОСТ 31108-2003 производства ОАО «Мордовцемент»;

– песок по ГОСТ 8736;

– микрокремнезем конденсированный неуплотненный МК-85 (МК) по ТУ 5743-048-02495332-96;

– метаксаолин по ТУ 572901–001–65767184–2010;

– поликарбонатный пластификатор Melflux 1641 F (BASF ConstractionPolymers, Trostberg, Германия);

– модификатор – водорастворимые аддукты нанокластеров углерода Астрален-С (производитель – ЗАО «НТЦ Прикладных нанотехнологий»).

3.2.2 Материалы, применяемые для производства смеси, должны быть разрешены к применению органами Госсанэпидемслужбы.

3.2.3 Удельная эффективная активность естественных радионуклидов ($A_{эфф}$) материалов, а также готовых смесей должна соответствовать требованиям ГОСТ 30108 для 1 класса и быть не более 370 Бк/кг.

3.2.4 Химические добавки не должны выделять в окружающую среду вредные вещества в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации

(ПДК). Добавки вводят в сухие смеси в виде водорастворимого порошка или гранул.

3.3 Характеристики

3.3.1 Свойства сухой строительной смеси должны характеризоваться показателями качества смесей в сухом состоянии, смесей, готовых для применения (растворных смесей) и затвердевших смесей.

3.3.2 Основные показатели смеси в сухом, пластичном состоянии, а также характеристики затвердевшего раствора должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.

Таблица 1

Нормы и требования, предъявляемые к штукатурным составам

№ п/п	Наименование показателей	Норма	Нормативный документ
1	Влажность сухой смеси	Не более 0,2% по массе	ГОСТ 31357-2007
2	Наибольшая крупность зерен	Не более: 2,5 мм – для обрызга и грунта; 1,25 мм – для отделочного (накрывочного) слоя	ГОСТ 28013-98
3	Водоудерживающая способность	Не менее 90%	ГОСТ 31357-2007
4	Водопоглощение затвердевшего раствора при насыщении водой в течение 48 ч и полном погружении образцов в воду	Не более 8% по массе	ГОСТ 31357-2007
5	Прочность сцепления затвердевших растворов с бетонным основанием (адгезия)	Не менее: 0,4 МПа – для наружных выравнивающих смесей; 0,25 МПа – для внутренних выравнивающих смесей	ГОСТ 31357-2007
6	Марка по подвижности	$P_{к2} \div P_{к3}$	ГОСТ 28013-98

3.3.6 При необходимости могут быть установлены дополнительные показатели по ГОСТ 4.212, ГОСТ 4.233 или условиям контракта.

3.3.7 Нормируемые показатели качества затвердевших растворов должны быть обеспечены в проектном возрасте в условиях естественного твердения при температуре $20^{\circ}\text{C} \div 23^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха $50\% \div 60\%$.

4 Требования к материалам для приготовления смесей

Качество исходного сырья для производства сухих смесей должно соответствовать предъявляемым требованиям согласно таблице 2.

Таблица 2

Характеристика исходного сырья

Наименование сырья	ГОСТ, ТУ	Показатели обязательные для проведения перед использованием
Портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б производства ОАО «Мордовцемент»	ГОСТ 31108	Принимается по паспорту поставщика
Песок (п. Смольный Ичалковского района Республики Мордовия)	ГОСТ 8736	- химический состав; - гранулометрический состав
Микрокремнезем конденсированный неуплотненный МК-85	ТУ 5743-048-02495332-96	Принимается по паспорту поставщика
Метакаолин	ТУ 572901-001-65767184-2010	Принимается по паспорту поставщика
Суперпластификатор Melflux 1641 F	Единый справочник и корпоративный классификатор МТР МХК «Еврохим»	Принимается по паспорту поставщика
Водорастворимые аддукты нанокластеров углерода «Астрален-С»	Паспорт поставщика	Принимается по паспорту поставщика

5 Технология изготовления сухой смеси

5.1 Рецептúra составов сухих строительных смесей (мас. %) приведена в таблице 3.

5.2 Технология изготовления сухих смесей.

5.2.1 Компоненты сухой смеси поступают в цех со склада.

5.2.2 Подача микрокремнезема, метакаолина, пластификатора к дозаторам осуществляется с помощью насоса из приемочной емкости.

5.2.3 Дозировка добавок производится по весу.

Рецептура составов сухих строительных смесей

Компоненты	Маркировка состава		
	C2	C4	C7
портландцемент ЦЕМ I 42,5Б	42,75	42,69	38,20
песок	55	54,93	54,93
микрокремнезем МК-85	–	–	6,74
метакаолин	2,25	2,25	–
пластификатор Melflux 1641 F	–	0,126	0,126
АНКУ	–	0,00755	–
Режим помола	2	2	0

5.2.4 Процесс приготовления составов заключается в совместном смешивании отдозированных компонентов в смесительном модуле. Для смешивания возможно применение смесителей как циклического, так и непрерывного типа гравитационного или принудительного действия.

5.2.5 При несоответствии отдельных показателей сухой смеси требованиям стандарта ООО «ИКК», производится постановка штукатурки на коррекцию состава с обязательным последующим перемешиванием.

5.2.6 После получения однородной массы смесь перетирается в шаровых мельницах. Скорость вращения барабанов мельницы должна составлять 73 об/мин. Режимы помола:

- режим 0 – без механоактивации;
- режим 2 – (цемент + MF 1641 + МК/ВМК)(15 мин.) + песок (15 мин.).

5.2.7 Из смесительного модуля готовую смесь, соответствующую требованиям стандарта ООО «ИКК», направляют в модуль упаковки и выдачи, где предусматривается ее дозирование и расфасовка.

5.2.8 Фасовка штукатурки предусмотрена в мешки емкостью от 5 до 50 кг. Упакованная продукция на тележках отправляется на склад готовой продукции.

6 Технология нанесения штукатурного состава

6.1 Подготовка оснований под штукатурку (бетонных, кирпичных, гипсобе-тонных, деревянных и др.) включает в себя следующие основные операции: очи-

стка от пыли, грязи, жировых и битумных пятен, высолов, ржавчины, наплывов от затвердевшего раствора; насечка недостаточно шероховатых бетонных поверхностей и кирпича при выполненной кладке под расшивку (или расчистка швов на глубину $10 \div 15$ мм); крепление металлической сетки в местах сопряжения конструкций из разнородных материалов и в местах.

6.2 Монолитную штукатурку, в зависимости от вида, следует выполнять из нескольких слоев штукатурного намета.

6.3 Слой обрызга должен покрывать оштукатуриваемую поверхность без пропусков. Толщина слоя по каменным, бетонным и кирпичным поверхностям – не более 5 мм, а по деревянным – не более 9 мм (включая толщину драночной обивки). Перед нанесением обрызга поверхность смачивают водой.

Основное требование, предъявляемое к обрызгу, – прочное сцепление его с поверхностью.

6.4 Грунт – основной (по объему) слой штукатурного намета. Толщина слоя грунта не должна превышать 5 мм.

6.5 Накрывочный слой наносят после схватывания раствора. Толщина слоя накрывки не должна превышать 2 мм.

6.6 Средняя толщина штукатурного намета не должна превышать: для простой штукатурки – 12 мм; улучшенной – 15 мм; высококачественной – 20 мм.

6.7 Нанесение растворных смесей на оштукатуриваемую поверхность следует выполнять механизированным способом.

Выполнение работ вручную допускается в помещениях площадью до 5 м^2 , а также в условиях, не позволяющих применять средства механизированного нанесения.

6.8 Наносить каждый последующий слой штукатурного намета можно после того, как раствор предыдущего слоя отвердел. Средние сроки выдерживания слоев штукатурки приведены в таблице 4.

Таблица 4

Средние сроки выдерживания слоев штукатурки		Сроки полного просыхания штукатурки до начала малярных работ
для обрызга до нанесения грунта	каждого слоя грунта	
2 ÷ 3 ч	6 ÷ 12 ч	6 ÷ 7 сут.

Приведенные сроки в летнее время года и при хорошей вентиляции уменьшаются вдвое, а в холодное – увеличиваются в два раза.

6.9 Для улучшения сцепления с последующими слоями свеженанесенный грунт необходимо нарезать взаимно пересекающимися бороздками глубиной 3 мм на расстоянии 40 мм друг от друга.

6.10 Разравнивание слоя грунта, нанесенного механизированным или ручным способами, производится вручную при помощи полутерков и правил.

6.11 Растворную смесь, наносимую по маякам, следует разравнивать капроновой малкой, малкой, окованной железом, малкой с фаской, обитой железом. При помощи малки с фаской штукатурный намет разравнивается сразу по высоте всей стены.

6.12 Накрывочный слой штукатурки наносится после схватывания последнего слоя грунта. Грунт перед нанесением накрывочного слоя следует смачивать водой с помощью кисти. Растворная смесь наносится на поверхность кельмой и разравнивается полутерком.

6.13 Затирку следует начинать после того, как накрывочный слой подсохнет.

6.14 Затирку и заглаживание грунта и накрывочного слоя выполняют вручную терками или механизированно-затирочными машинами.

6.15 При приемке штукатурных работ, выполненных с мокрыми процессами, согласно СНиП 3.04.01-87 «Изоляционные и отделочные покрытия» должны быть соблюдены следующие требования:

6.16 Штукатурка должна быть прочно соединена с оштукатуренной поверхностью и не отслаиваться от нее. Прочность сцепления (адгезия) внутренних оштукатуренных поверхностей должна быть не менее 0,1 МПа.

6.17 Оштукатуренные поверхности должны быть ровными, гладкими, с четко отделанными гранями углов, пересекающихся плоскостей, без следов затирочного инструмента, потеков раствора, пятен и высолов.

6.18 На оштукатуренной поверхности не допускаются трещины, бугорки, раковины, дутики, грубошероховатые поверхности, пропуски.

6.19 Качество выполненных работ (штукатурки и подготовки поверхности под штукатурку) может быть проверено контрольным вскрытием отдельных участков готовой штукатурки.

7 Упаковка и маркировка

7.1 Сухие смеси упаковывают в пакеты из полиэтиленовой пленки, многослойные бумажные мешки из крафт-бумаги или с полиэтиленовым вкладышем, а также в мешки вместимостью более 1 т (биг-бэги). Масса сухой смеси в пакетах не должна превышать 8 кг, в мешках – 50 кг.

Упаковка должна иметь защиту от доступа влаги к смесям из окружающего воздуха.

7.2 Маркировку следует наносить на каждую упаковочную единицу. Маркировка должна быть четкой и нанесена несмываемой краской.

7.3 Маркировка на каждой упаковочной единице должна содержать следующую информацию:

- наименование и/или товарный знак и адрес предприятия-изготовителя;
- дату изготовления (месяц, год);
- условное обозначение сухой смеси;
- массу смеси в упаковочной единице, кг;
- срок хранения, мес;
- краткую инструкцию по применению сухой смеси с указанием объема воды затворения, необходимой для получения растворных (бетонных) смесей с заданными свойствами, л/кг.

8 Требования безопасности и охраны окружающей среды

8.1 Сухая смесь является негорючим, пожаро-взрывобезопасным материалом.

8.2 Санитарно- и радиационно-гигиеническую безопасность смеси устанавливают на основании санитарно-эпидемиологического заключения уполномоченных органов государственного санитарного надзора и оценивают по безопасности сухих смесей или их составляющих.

Безопасность минеральных составляющих сухой смеси (цемента, заполнителей, наполнителей) оценивают по содержанию радиоактивных веществ, безопас-

ность химических добавок в составе сухих смесей – по санитарно-гигиеническим характеристикам добавок.

8.3 Смесь не должна выделять во внешнюю среду вредные химические вещества в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК), утвержденные органами здравоохранения.

8.4 Запрещается сбрасывать сухие смеси, а также отходы от промывки оборудования в водоемы санитарно-бытового использования и канализацию

9 Правила приемки

9.1 Сухие смеси должны быть приняты техническим контролем предприятия-изготовителя. Смеси отпускают и принимают по массе.

9.2 Сухие смеси принимают партиями. За партию сухой смеси принимают количество смеси одного вида и состава, приготовленной из одних материалов по одной технологии.

Объем партии сухой смеси устанавливают по согласованию с потребителем, но не менее одной сменной и не более одной суточной выработки смесителя.

9.3 Качество сухих смесей подтверждают приемочным контролем, включающим приемо-сдаточные и периодические испытания.

Для проведения испытаний от каждой партии сухой смеси отбирают методом случайного отбора не менее пяти упаковочных единиц.

9.4 При приемо-сдаточных испытаниях каждой партии сухой смеси определяют влажность, наибольшую крупность зерен заполнителя, содержание зерен наибольшей крупности, сухих смесей, подвижность смесей, готовых к применению, прочность на сжатие затвердевших растворов (бетонов).

Партию сухой смеси принимают, если результаты приемо-сдаточных испытаний по всем показателям соответствуют требованиям настоящего стандарта, а также требованиям нормативного или технического документа на смесь конкретного вида.

Партию сухой смеси бракуют, если смесь хотя бы по одному показателю не соответствует требованиям настоящего стандарта, нормативного или технического документа на смесь конкретного вида.

9.5 При периодических испытаниях определяют:

– прочность на растяжение при изгибе и водопоглощение затвердевшего раствора (бетона) - в сроки, согласованные с потребителем, но не реже одного раза в месяц;

– показатели качества смесей, готовых к применению (кроме подвижности), затвердевших растворов (бетонов) (кроме прочности на сжатие, водопоглощения) – в сроки, согласованные с потребителем, но не реже одного раза в шесть месяцев, а также при изменении качества исходных материалов, состава смесей и технологии их изготовления;

– насыпную плотность сухой смеси – один раз в квартал.

Результаты периодических испытаний распространяются на все поставляемые партии сухих смесей до проведения следующих периодических испытаний.

9.6 Радиационно- и санитарно-гигиеническую оценку сухих смесей подтверждают наличием санитарно-эпидемиологического заключения уполномоченных органов государственного санитарного надзора, которое необходимо возобновлять по истечении срока его действия или при изменении качества исходных материалов и состава сухих смесей.

9.7 Радиационно-гигиеническую оценку сухих смесей допускается проводить на основании паспортных данных поставщиков исходных минеральных материалов.

При отсутствии данных поставщика о содержании естественных радионуклидов в исходных материалах изготовитель сухих смесей не реже одного раза в год, а также при каждой смене поставщика определяет содержание естественных радионуклидов в материалах и/или смеси.

9.8 Потребитель имеет право проводить контрольную проверку качества смесей в соответствии с требованиями и методами, установленными в настоящем стандарте.

9.9 Каждая партия поставляемой сухой смеси должна сопровождаться документом о качестве, в котором указывают:

- наименование предприятия-изготовителя;
- наименование и условное обозначение сухой смеси;
- номер партии;

- номер и дату выдачи документа о качестве;
- объем партии, кг (т);
- значения основных показателей качества смесей, определяющих область их применения;
- удельную эффективную активность естественных радионуклидов $A_{эфф}$;
- обозначение нормативного или технического документа на сухую смесь конкретного вида.

При экспортно-импортных операциях содержание документа о качестве уточняется в договоре на поставку сухой смеси.

10 Методы испытаний

10.1 Пробы смесей для проведения испытаний отбирают в соответствии с ГОСТ 31356.

10.2 Влажность, наибольшую крупность зерен заполнителя, содержание зерен наибольшей крупности определяют по ГОСТ 8735 на пробе массой не менее 50 г.

Насыпную плотность определяют по ГОСТ 8735.

10.3 Подвижность сухой смеси по погружению конуса P_k определяют по ГОСТ 5802. Водоудерживающую способность определяют по ГОСТ 5802.

10.4 Прочность на сжатие и растяжение при изгибе определяют на контрольных образцах по ГОСТ 310.4 или ГОСТ 10180; на образцах, отобранных из конструкций – по ГОСТ 28570, или методами неразрушающего контроля - по ГОСТ 22690 или ГОСТ 17624.

10.5 Водопоглощение при полном погружении в воду образцов определяют по ГОСТ 5802.

10.6 Морозостойкость затвердевшей смеси определяют по ГОСТ 10060.

10.7 Прочность сцепления затвердевшего раствора с бетонным основанием определяют по ГОСТ 31356.

10.8 Деформации усадки (расширения) затвердевшего раствора определяют по ГОСТ 24544, модуль упругости – по ГОСТ 24452.

10.9 Стойкость к ударным воздействиям определяют по ГОСТ 30353.

10.10 Удельную эффективную активность естественных радионуклидов $A_{эфф}$ в исходных материалах для изготовления сухих смесей или непосредственно в сухих смесях определяют по ГОСТ 30108.

10.11 Материалы для приготовления сухих смесей испытывают в соответствии с требованиями нормативных или технических документов на эти материалы.

11 Транспортирование и хранение

11.1 Транспортирование

11.1.1 Упакованные сухие смеси перевозят транспортными пакетами автомобильным, железнодорожным и другими видами транспорта в соответствии с правилами перевозки и крепления грузов, действующими на транспорте конкретного вида, и инструкцией изготовителя.

Допускается транспортирование смесей в силосах емкостью 3-18 т при условии выполнения требований 11.1.2.

11.1.2 Применяемые способы транспортирования смесей должны исключать возможность попадания в них атмосферных осадков, а также обеспечивать сохранность упаковки от механического повреждения и нарушения целостности.

11.2 Хранение

11.2.1 Сухие смеси следует хранить в упакованном виде, избегая увлажнения и обеспечивая сохранность упаковки, в крытых сухих складских помещениях с относительной влажностью воздуха не более 60%.

11.2.2 Гарантийный срок хранения упакованных смесей при хранении в соответствии с 11.2.1 – 6 мес. со дня изготовления.

Срок хранения смесей, транспортируемых в силосах, – 3 мес. со дня изготовления.

По истечении срока хранения смесь должна быть проверена на соответствие требованиям настоящего стандарта и/или нормативных или технических документов на смеси конкретных видов. В случае соответствия требованиям настоящего стандарта сухая смесь может быть использована по назначению.

12 Гарантии изготовителя

12.1 Изготовитель гарантирует соответствие сухих смесей требованиям настоящего стандарта при соблюдении потребителем условий транспортирования, хранения и применения.

12.2 По истечении гарантийного срока хранения сухая смесь должна быть проверена на соответствие требованиям настоящего стандарта. В случае соответствия требованиям стандарта сухая смесь может быть использована по назначению.

УТВЕРЖДАЮ
 Проректор по учебной работе
 ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н.П. Огарёва»
 Доктор филологических наук, доцент
 А.Ю. Маслова
 «15» _____ 2015 г.



СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы Балбалина А.В. «Цементные композиты на основе сухих строительных смесей с использованием комплексных модификаторов»

Результаты диссертационной работы Балбалина Алексея Владимировича на тему «Цементные композиты на основе сухих строительных смесей с использованием комплексных модификаторов» используются в учебном процессе на архитектурно-строительном факультете Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва при подготовке бакалавров, специалистов и магистров по направлению «Строительство» (профили «Промышленное и гражданское строительство», «Городское строительство и хозяйство»).

Результаты теоретических и экспериментальных исследований цементных композитов на основе модифицированных сухих строительных смесей используются в программах преподавания лекционных, практических и лабораторных занятий по курсам «Железобетонные и каменные конструкции», «Долговечность строительных конструкций, зданий и сооружений», «Проектирование многослойных ограждающих конструкций» для бакалавров и специалистов по направлению «Строительство».

Полученные в диссертационной работе Балбалина А.В. результаты исследования включены в рабочие программы магистратуры по направлению подготовки 270800.68 профиль «Фундаментальные основы прогнозирования и повышения надежности, долговечности строительных материалов, конструкций зданий и сооружений» для следующих дисциплин:

«Фундаментальные основы сопротивления материалов химическим и физическим воздействиям», «Долговечность строительных конструкций», «Расчет ограждающих конструкций». Методы и алгоритмы оптимизации составов строительных композитов используются в курсе «Теория эксперимента» при подготовке магистров по направлению подготовки «Строительство».

Заведующий кафедрой «Строительные конструкции»
ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный
университет им. Н.П. Огарёва»
академик РААСН, докт. техн. наук, профессор



В.П. Селяев

Председатель научно-методического совета
архитектурно-строительного факультета
ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный
университет им. Н.П. Огарёва»,
канд. техн. наук, доцент



В.В. Ерастов