

На правах рукописи



Колотушкин Алексей Владимирович

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ И
ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ
ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва».

- Научный руководитель - академик РААСН,
доктор технических наук, профессор
Селяев Владимир Павлович
- Официальные оппоненты - **Лесовик Валерий Станиславович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Белгородский государствен-
ный технологический университет им.
В.Г. Шухова», заведующий кафедрой
«Строительное материаловедение, изделия
и конструкции»
- **Коровкин Марк Олимпиевич**,
кандидат технических наук,
ФГБОУ ВО «Пензенский государствен-
ный университет архитектуры и строи-
тельства», доцент кафедры «Технологии
строительных материалов и деревообра-
ботка»
- Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Казан-
ский государственный архитектурно-
строительный университет»

Защита состоится 20 мая 2016 г. в 15-00 часов на заседании диссер-
тационного совета Д 212.184.01, созданного на базе Пензенского государ-
ственного университета архитектуры и строительства, по адресу: 440028,
г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28, корп. 1, конференц-зал.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Пен-
зенского государственного университета архитектуры и строительства и на
официальном сайте университета: [http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-
us/d-212-184-01/68-42-kolotushkin-aleksey-vladimirovich](http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/68-42-kolotushkin-aleksey-vladimirovich).

Автореферат разослан 18 марта 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бакушев
Сергей Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В мировой строительной практике стремительно возрастают доля и роль высокопрочных бетонов. Применение новых технологических приёмов, введение в состав вяжущего минеральных и органических добавок позволили повысить прочность цементных композитов от 20 до 200 МПа, морозостойкость от 100 до 1000 циклов.

Специалистами в области строительного материаловедения В. И. Соломатовым, Ю. М. Баженовым, Е. М. Чернышовым, В. И. Калашниковым, В. П. Селяевым отмечалось, что эволюционное развитие строительных композитов связано с решением задач формирования структур на различных масштабных уровнях. Именно новые подходы к формированию микроструктуры цементных композитов позволили добиться резкого увеличения прочностных и физических свойств материала.

Анализ результатов исследований, проведённых отечественными и зарубежными учёными, показал, что при формировании микроструктуры необходимо наряду с традиционными методами (ударными, вибрационными, перемешиванием) применять более тонкие методы активации: акустические, магнитострикционные, химические.

Наиболее признанным и доступным способом воздействия на процесс формирования структуры и характеристик цементных композитов, экономии вяжущего является использование полифункциональных химических добавок на основе супер- и гиперпластификаторов. Помимо добавок, в технологии бетона применяются различные механохимические приемы, позволяющие интенсифицировать производство бетонных и железобетонных изделий и конструкций. Обнадёживающие результаты получены при исследованиях технологий изготовления бетонов с применением электромагнитных методов активации.

Электромагнитная активация – пока недостаточно изученный способ совершенствования структуры вяжущих композиций, но по предварительным данным даёт возможность влиять на процесс формирования структур микро-, наноуровня, является менее энергоёмкой по сравнению с механохимической активацией. Поэтому разработка технологии получения высокопрочных цементных композитов, основанной на применении электромагнитной и химической активации, является актуальной научно-практической задачей.

Диссертационное исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации по фундаментальной научно-исследовательской теме №53/10-12 «Исследование процессов формирования наноструктур теплоизоляционных материалов на основе минеральных частиц и порошков».

Степень разработанности темы исследования

Вопросы повышения прочности цементных композитов; применения акустических, механических, химических методов активации; оптимизация составов композитов подробно изучались и результаты изложены в трудах отечественных и зарубежных учёных: Баженова Ю. М., Дворкина Л. И., Демьяновой В. С., Изотова В. С., Калашникова В. И., Каприелова С. С., Комохова П. Г., Красовского П. С., Макридина Н. И., Пухаренко Ю. В., Селяева В. П., Мальхотра В. М., Рамчандрана В. С., Шмидта М. и др. Были достигнуты значительные результаты в разработке новых составов цементных композитов. Однако поиск альтернативных и совершенствование существующих методов управления процессом формирования структуры композита, безусловно, является актуальным. Особого внимания заслуживают методы химической и электромагнитной активации; анализы процессов, происходящих при формировании структуры материала на микро- и наноуровне.

Цели и задачи исследований

Целью диссертационного исследования является разработка методов электромагнитной и химической активации для повышения прочности цементных композиций, сравнение эффективности влияния химического и электромагнитного способов активации на прочностные характеристики цементных композиций.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- изучить влияние действия электромагнитных полей на процесс формирования структуры цементных композиций и на прочностные свойства материала;
- разработать составы цементных композиций для высокопрочных бетонов с применением суперпластифицирующих добавок и тонкодисперсных активных минеральных наполнителей;
- установить закономерности воздействия внешних агрессивных сред, содержащих ионы хлора, на высокопрочные цементные композиции; разработать методы определения сорбционных характеристик, позволяющие прогнозировать долговечность изделий из цементных композитов;
- разработать модель разрушения бетона под действием сжимающих нагрузок, объясняющую: зависимость прочности бетона от дефектов структуры; механизм разрушения (отрывной или сдвиговой) при сжатии; зависимость прочности бетона при сжатии от коэффициента трения бетона о бетон;
- экспериментально определить величину коэффициента трения бетон-бетон и установить корреляцию между прочностью при сжатии, растяжении и коэффициентом трения;
- изучить химический, элементный, гранулометрический состав микрокремнезёма, полученного золь-методом из природного диатомита Ате-

марского месторождения и оценить возможность его применения для наполнения цементных вяжущих.

Научная новизна работы

Оптимизированы с применением полиномиальных моделей технологические режимы химической активации, позволяющие на основе цементных вяжущих, наполненных микрокремнезёмом и модифицированных суперпластификаторами поликарбоксилатного типа, получить композиты с прочностью на сжатие свыше 100 МПа на 7-е сутки твердения.

Оптимизированы технологические режимы (напряжённость магнитного поля; длительность выдерживания в магнитной и пропарочной камерах; степень наполнения), позволяющие сократить сроки схватывания, получить цементные композиты, наполненные пиритными огарками, с повышенным (до 30 %) пределом прочности при сжатии. Эффективность применения магнитной активации повышается при наполнении цементных композитов магниточувствительными порошками.

Установлено, что изменение прочности мелкозернистого бетона от крупности наполнителя не подчиняется аналитическим зависимостям, полученным для бетонов со структурой конгломератного типа, дефекты формируемые заполнителем и поровым пространством вступают в синергетическое взаимодействие и могут позитивно влиять на изменение прочностных характеристик.

Разработана на основе золь-метода технология получения микрокремнезема из природного диатомита, частицы которого по структуре, свойствам, химическому составу, морфологии и топографии поверхности не уступают зарубежным аналогам, но значительно дешевле.

Теоретически обоснован и экспериментально подтверждён механизм разрушения бетона под действием сжимающих нагрузок. Показано, что разрушение бетона при сжатии происходит как за счёт отрыва, так и за счёт среза. Поэтому прочность бетонов на сжатие зависит от величины коэффициента трения γ (бетона о бетон). Установлена корреляционная зависимость между отношением прочности бетона при сжатии к прочности при растяжении и коэффициентом трения. Установлено, что для бетонов класса В25-В50 коэффициент трения бетона о бетон изменяется в пределах от 0,5 до 0,8, и его величина хорошо коррелируется с классом бетона по прочности на сжатие. Теоретически показано, что прочность бетона на сжатие и растяжение зависит от размеров дефектов структуры и от размеров наполнителя.

Изучено влияние электромагнитной активации цементных систем на прочность композитов, определены оптимальные режимы обработки. Увеличение напряжённости магнитного поля приводит к уменьшению сроков схватывания. Обработка магнитным полем напряжённостью 200 Э позволила добиться уменьшения начала схватывания на 29,6-48,3 %, конца схватывания на 25,9-38,5 % для композитов с различной степенью наполненно-

сти пиритными огарками. Повышение прочности происходит вследствие изменения структуры цементного камня под воздействием электромагнитного поля. Использование пиритных огарков и обработка цементных композитов в магнитном поле в качестве альтернативного метода активации позволяет экономить цемент без ухудшения прочностных характеристик.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработаны составы цементных композиций для высокопрочных бетонов с применением современных поликарбоксилатных гиперпластификаторов.

Выявлены оптимальные режимы электромагнитной обработки наполненных цементных композиций. Показана возможность влияния активации с помощью магнитных полей на прочностные характеристики цементных композиций.

Расширены теоретические основы механики разрушения бетона, обоснована зависимость прочности бетона от коэффициента трения.

Обоснованы методы определения сорбционных характеристик, опирающиеся на фундаментальные основы химического сопротивления и долговечности строительных материалов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической и теоретической основой диссертационного исследования послужили научные положения теорий прочности и долговечности материалов, разработки отечественных и зарубежных учёных в области создания цементных композитов и бетонов на их основе с применением комплексных добавок и модификаторов. При проведении экспериментальных и теоретических исследований использовались стандартные средства измерений и современные физико-химические методы исследований процессов структурообразования (рентгеноструктурный анализ), методы статистической обработки результатов экспериментальных данных, а также современное оборудование.

Положения, выносимые на защиту

Теоретическое и экспериментальное обоснование зависимости коэффициента трения бетона о бетон от класса прочности бетона на сжатие. Показано, что в зависимости от изменения величины γ от 0,2 до 0,8 отношение прочности бетона при сжатии к прочности при растяжении может меняться в пределах от 5 до 20, что соответствует экспериментальным и расчетным данным.

Результаты оптимизации прочностных характеристик цементных композиций и мелкозернистых бетонов на их основе с применением поликарбоксилатных суперпластификаторов и микродисперсных добавок.

Результаты экспериментального исследования по воздействию различных агрессивных сред на сорбционные и прочностные характеристики цементных композиций различных составов.

Результаты оптимизации технологических режимов активации цементных композитов магнитным полем и управления процессом формирования структуры с применением электромагнитного эффекта.

Степень достоверности результатов работы обеспечивается: сопоставлением результатов экспериментальных исследований с результатами статистической обработки результатов экспериментальных данных, а также их сравнением с результатами, полученными другими авторами; проведением исследований на оборудовании, прошедшем метрологическую поверку; применением методов статистического анализа полученных результатов.

Внедрение результатов исследований

Апробация полученных результатов в промышленных условиях осуществлялась в ООО «Минпол» и ООО «Волговятстрой» (г. Саранск).

Теоретические положения диссертационной работы, а также результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению 08.03.01 «Строительство» по профилям «Промышленное и гражданское строительство» и «Городское строительство и хозяйство».

Апробация работы

Положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на научно-технических семинарах кафедры «Строительные конструкции» МГУ имени Н.П. Огарёва, научно-технических конференциях «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (Саранск 2011, 2012, 2013 гг.), Всероссийской научно-технической конференции «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций» (Саранск, 2014 г.).

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 16 научных статей, из них 4 научные статьи в российских рецензируемых научных изданиях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, содержащего 162 наименования, приложения изложены на 5 страницах. Материал диссертации изложен на 183 страницах, включающих 58 рисунков, 43 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследований, сформулированы цели и задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе, посвящённой описанию современного положения дел в одной из важнейших ветвей строительного материаловедения – бе-

тоноведении, затронуты технологические аспекты приготовления бетонной смеси, а также основные компоненты, входящие в её состав. Действительно, для создания бетона хорошего качества с высокими техническими характеристиками необходимо крайне внимательно подходить ко всем технологическим этапам: выбору и подготовке сырья, проектированию состава, дозированию и перемешиванию составных компонентов бетонной смеси, транспортировке и укладке готовой смеси, её уплотнению, а также дальнейшему уходу за твердеющим бетоном. Показана актуальность применения сверхпрочного бетона в производстве строительных изделий и конструкций различного назначения. Отличные технические и технологические характеристики обеспечивают многофункциональность и высокую экономическую эффективность использования такого бетона в строительной сфере. Изготовление сверхпрочных бетонов требует выполнения определённых условий: низкого водоцементного отношения; обязательного добавления микрокремнезёма и других минеральных добавок в качестве микродисперсных наполнителей, а также современных супер- и гиперпластификаторов; использования высокопрочных горных пород в качестве заполнителя; оптимизированной плотности упаковки зёрен заполнителя, достигающей до наноструктуры; армирование бетона стальными или иными материалами, фиброволокнами для повышения упругопрочностных характеристик на растяжение, изгиб и сжатие; различные физические способы воздействия на твердеющий бетон (повышенные температура и давление, виброуплотнение и др.). При этом внедрение химических и минеральных тонкомолотых добавок является наиболее доступным и универсальным методом воздействия на структурообразование и свойства высокотехнологичного бетона.

Подчёркнута необходимость развития расчётно-теоретических методов подбора состава высококачественного бетона с заданными характеристиками и прогнозирования его технических и технологических качеств. Причём, выбранный состав должен обеспечивать получение материала максимальной плотности, так как высокая плотность бетона является основным условием его долговечности. Высокотехнологичным является многокомпонентный бетон с высокими эксплуатационными свойствами: прочностью, долговечностью, адсорбционной способностью, низкими показателями коэффициента диффузии и истираемости, надёжными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре, высокой химической стойкостью, бактерицидностью и стабильностью объема.

Рассмотрены методы активации, заключающиеся в различных физических, физико-химических и химических способах воздействия, как на отдельные компоненты, так и на их композиции, приводящие к интенсификации процессов структурообразования, модифицированию структуры и свойств композитов. Увеличение активности материалов происходит в результате механоактивации посредством измельчения, диспергации в

специальных энергонапряжённых агрегатах измельчения (мельницах), а также за счёт повышения температуры и давления. Применение суперпластификаторов в качестве химических добавок позволяет существенно снизить водопотребность цементной смеси, сократить расход вяжущих и значительно повысить прочность бетона. Получают развитие исследования по электромагнитным методам воздействия на структуру и свойства воды затворения и цементные композиты, интенсификации упрочнения бетона ультразвуковой обработкой, термоакустической активацией и др.

Заострено внимание на таких технологических характеристиках смесей на основе вяжущих цементных композиций как подвижность и водопотребность, водоотделение и расслаиваемость, а также путях воздействия на них и на долговечность бетона в целом. Выбор пути создания высокопрочных бетонов и конструкций на их основе должен опираться на экономические и экологические факторы, применение местного сырья, снижение энергетических затрат и уменьшение трудоёмкости, рациональный выбор методов возведения и используемого оборудования.

Во второй главе приведены характеристики используемых материалов и их ингредиентов, оборудования, а также описаны методы проведения экспериментальных исследований. Вяжущим компонентом в составах использовался цемент ПЦ-М500-Д0 ОАО «Мальцовский цементный завод», а также цементы М500-Д0-Н и ПЦ-М400-Д0 ОАО «Мордовцемент». В качестве мелкого заполнителя выступал песок Ичалковского месторождения с модулем крупности 1,7 и его фракции. В качестве реакционно-химических минеральных тонкодисперсных добавок использовались различные модификации микрокремнезёма, а также диоксид титана TiO_2 . В составы вводились микрокремнезём уплотнённый МКУ-85 Челябинского металлургического комбината, тонкодисперсный осажденный диоксид кремния БС-100 производства ОАО «Сода», Аэросил А-300 Калужского опытно-экспериментального завода, а также микродисперсный кремнезём, полученный гелевым методом из природного диатомита Атемарского месторождения. Кроме того использовался комплексный модификатор бетона МБ 10-01. В качестве суперпластификаторов применялись жидкий суперпластификатор российского производства Хидетал-ГП-9γ, зарубежные суперпластификаторы серии Sika ViscoCrete (20 HE, 25 RU, 5 New, 5 New ST), а также пластифицирующая добавка Пластанол-7, близкая по основным свойствам к немецкому пластификатору «Пластолит-Ф». В эксперименте магнитным наполнителем выступали пиритные огарки.

В нашем эксперименте для того, чтобы создать магнитное поле, применялась многослойная катушка с количеством витков $N=2100$ и диаметром медного провода 12 мм. Внутренний диаметр катушки при этом равен 23 см, а внешний – 27,4 см. Измерение магнитного поля производили измерителем магнитной индукции Ш1-8. В приборе для измерения магнитного поля использовался эффект Холла. Для исследования изменения

структуры цементных композиций от действия магнитного поля применяли дифрактометр ДРОН-3М. Динамический модуль упругости определяли на ультразвуковом приборе УКБ-1М.

Приведены результаты исследования частиц дисперсного микрокремнезёма, полученного из диатомита Атемарского месторождения. Исследование структуры осажденного микрокремнезема проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-6.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа диоксид кремния дисперсного микрокремнезема представлен аморфной фазой. Инфракрасные спектры микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения содержит полосы поглощения, характерные для валентных, деформационных и либрационных колебаний адсорбированных молекул воды, частично заполняющих поровое пространство частиц дисперсного кремнезема. Анализ гранулометрических характеристик аморфного микрокремнезема показал, что в состав этого полидисперсного материала входит до 17 % частиц (агломератов) масштаба 330...450 нм. Термогравиметрические измерения доказывают возможность частичной дегидратации порошка дисперсного микрокремнезема при его прокаливании при температурах ~ 500 °С. Эффективная теплопроводность порошка микрокремнезема линейно увеличивается в зависимости от плотности (в интервале 200 – 360 кг/м³); аналогичная зависимость наблюдается и для порошкообразного природного диатомита Атемарского месторождения, что объясняется уменьшением порового пространства системы с взаимопроницающими компонентами и, как следствие, увеличением кондукционной составляющей теплопроводности. При одинаковой плотности теплопроводность порошка микрокремнезема меньше, чем у природного диатомита.

Проведенные исследования микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения подтверждают наличие развитой поровой структуры частиц полидисперсного порошка, что соответствует системе с большой удельной поверхностью. Содержание значительного числа частиц и пор нанометровых размеров ведет к увеличению реакционной способности дисперсного материала, что дает возможность использования его как активной добавки к сухим строительным смесям и цементным композитам.

Для достижения поставленной цели в работе проведён анализ теорий прочности, применяемых для описания разрушения материалов. Бетон может разрушаться путём отрыва и путём среза, поэтому конкретный материал и тип напряжённого состояния в частном порядке определяет выбор расчётной модели.

Теоретически показано, что прочность бетона на сжатие и растяжение зависит от размеров дефектов структуры и от размеров заполнителя. Для повышения прочности материалов типа бетона необходимо формировать структуру с минимальными по размеру дефектами.

Проанализирована зависимость прочности бетона от коэффициента трения. Получено выражение, из которого следует, что прочность бетона на сжатие R_b больше прочности на растяжение R_{bt} , и это соотношение зависит от коэффициента трения γ :

$$\frac{R_b}{R_{bt}} = \frac{4k_2}{k_1(1-\gamma)} \quad (1)$$

В формуле (1) коэффициенты k_1 и k_2 – константы материала, и в первом приближении можно принять $k_1 = k_2$ или k_1 .

В табл. 1 представлены значения R_b/R_{bt} , полученные путём вычислений по формуле (1), функции, предложенной Брейсом, и критерию Кулона при изменении коэффициента трения в пределах от 0 до 1,0.

Установлено, что отношение прочности на сжатие к прочности на растяжение для цементных бетонов колеблется в пределах от 7 до 22, коэффициент трения при этом изменяется в пределах от 0,4 до 0,8. Результаты получены в соответствии с данными СП 63.13330.2012, экспериментально и по формуле (1).

Таблица 1

Сопоставление расчетных значений R_b/R_{bt} , полученных по формулам (1), Кулона – Навье и Брейса

№ п/п	Формула для определения R_b/R_{bt}	Значения коэффициента трения γ					
		0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
1	Кулона – Навье	1	1,49	2,18	3,1	4,3	6
2	Брейса	4	4,88	5,88	7,0	8,33	10
3	(1)	4	5	6,7	10	20	∞

Расчетные данные, представленные в табл. 1, позволяют сделать вывод о том, что формула (1) при изменении γ в пределах от 0 до 1 достоверно отражает зависимость соотношения прочностей R_b/R_{bt} от коэффициента трения.

Экспериментальным методом определяли коэффициент трения бетона о бетон. На основе опыта установлено, что коэффициент трения бетона о бетон может изменяться в пределах от 0,5 до 0,8 для бетонов класса В25-В50, и его величина зависит от класса бетона по прочности на сжатие.

Также данные эксперимента показывают, что коэффициент трения скольжения увеличивается с повышением класса бетона и зависит также от прижимающей силы, что свидетельствует о сложной структуре поверхности бетона, который по своей природе является шероховатым пористым материалом. Коэффициент трения скольжения выше у водонасыщенных образцов, т.е. водонасыщение бетона обеспечивает лучшее сцепление при контакте.

Даны результаты испытаний по определению зависимости прочностных характеристик мелкозернистого бетона от крупности мелкого заполнителя; изучена эффективность применения поликарбоксилатных су-

перпластификаторов в сочетании с добавками на основе микрокремнезёма при использовании в качестве мелкого заполнителя песка Ичалковского месторождения различных фракций. Изменение прочности мелкозернистого бетона не подчиняется аналитическим зависимостям, полученным для бетонов со структурой конгломератного типа, дефекты формируемые заполнителем и поровым пространством вступают в синергетическое взаимодействие и могут позитивно влиять на изменение прочностных характеристик. Поэтому для определения влияния методов химической и электромагнитной активации использовался наполнитель определённой крупности.

Проводились исследования по подбору составов цементных композиций для высокопрочных бетонов с применением современных поликарбонатных суперпластификаторов. В качестве минеральных тонкодисперсных добавок использовались различные модификации микрокремнезёма, а также диоксид титана TiO_2 .

Проведены испытания образцов с различным содержанием МКУ-85 (X_1) и поликарбонатного суперпластификатора Хидетал-ГП-9γ (X_2), где вяжущим выступал портландцемент марки М400 Д0, а водоцементное отношение принималось постоянным и составляло 0,32. Получены полиномиальные уравнения регрессии с оптимизацией по пределу прочности при сжатии ($R_{сж}$) и растяжении при изгибе ($R_{изг}$):

$$R_{сж} = 58,669 + 1,931 \cdot X_1 - 3,002 \cdot X_2 - 1,801 \cdot X_1^2 - 1,052 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,109 \cdot X_2^2 - 0,463 \cdot X_1^4 + 0,024 \cdot X_1^2 \cdot X_2 - 1,857 \cdot X_1 \cdot X_2^2 - 3,754 \cdot X_2^4; \quad (2)$$

$$R_{изг} = 6,691 + 0,299 \cdot X_1 - 2,642 \cdot X_2 - 0,195 \cdot X_1^2 - 0,270 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,256 \cdot X_2^2 + 0,727 \cdot X_1^4 - 0,179 \cdot X_1^2 \cdot X_2 - 0,454 \cdot X_1 \cdot X_2^2 + 2,626 \cdot X_2^4 \quad (3)$$

В табл. 2 приведены прочностные характеристики цементных композиций с уплотнённым микрокремнезёмом МКУ-85, вяжущим в которых использовался цемент ПЦ-М500-Д0 ОАО «Мальцовский цементный завод», а пластифицирующей добавкой – зарубежные суперпластификаторы серии Sika ViscoCrete.

Результаты проведённых экспериментов также показали, что вид микрокремнезёма оказывает существенное влияние на прочностные характеристики цементных композиций. Наиболее эффективным является применение уплотнённого микрокремнезёма МКУ-85. Наибольшую прочность при сжатии показал состав с содержанием МКУ-85 – 10 % и пластификатора Sika ViscoCrete 20 HE – 1%, взятых от массы цемента. У этого состава прочность на сжатие составила 106,65 МПа, прочность на растяжение при изгибе – 14,736 МПа, средняя плотность – 2323 кг/м³ на 7-е сутки твердения.

Таблица 2

Прочностные показатели цементных композитов
при содержании 10 % МКУ-85 от массы цемента

В/Ц	Марка добавки Sika ViscoCrete	Содержание Sika ViscoCrete, % от массы цемента	Предел прочности при сжатии, МПа (7 суток)	Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг}/R_{сж}$	Средняя плотность, кг/м ³
0,24	20 HE	0,4	57,84	14,751	0,255	2114
	25 RU		63,96	14,537	0,227	2101
	5 New		79,86	11,632	0,146	2144
	5 New ST		83,09	11,425	0,137	2148
0,20	20 HE	1,0	106,65	14,736	0,138	2323
	25 RU		96,05	13,021	0,136	2258
	5 New		84,91	12,815	0,151	2207
	5 New ST		81,18	10,161	0,125	2214
0,20	20 HE	1,6	85,78	14,246	0,166	2280
	25 RU		78,99	11,260	0,143	2198
	5 New		72,74	12,080	0,168	2165
	5 New ST		70,98	11,181	0,160	2088

Использование же в качестве добавки белой сажи БС-100 понизило максимально достигнутый результат предела прочности при сжатии на 19,3 % относительно прочности цементных композиций с применением МКУ-85; применение аэросила А-300 сократило прочность при сжатии на 26,2 %; введение микродисперсного кремнезёма из природного диатомита уменьшило результат испытаний на сжатие на 37,6 %. Выступающий микрозаполнителем в цементных композициях диоксид титана TiO_2 позволил добиться предела прочности при сжатии 80,68 МПа, что ниже значения этого показателя у образцов с уплотнённым микрокремнезёмом МКУ-85.

В работе изложены результаты исследования по изучению влияния электромагнитной активации на технологические параметры и свойства цементных композитных материалов. Экспериментальное определение начала и конца схватывания цементных композитов с содержанием наполнителя в виде пиритных огарков показало смещение минимальных сроков схватывания в сторону уменьшения с увеличением напряжённости магнитного поля внутри катушки.

Результаты изменения сроков схватывания цементных композитов от напряжённости магнитного поля приведены на рис. 1. Так, обработка магнитным полем напряжённостью 200 Э позволила добиться уменьшения начала схватывания на 29,6-48,3 %, конца схватывания – на 25,9-38,5 % для композитов с различной степенью наполненности пиритными огарками.

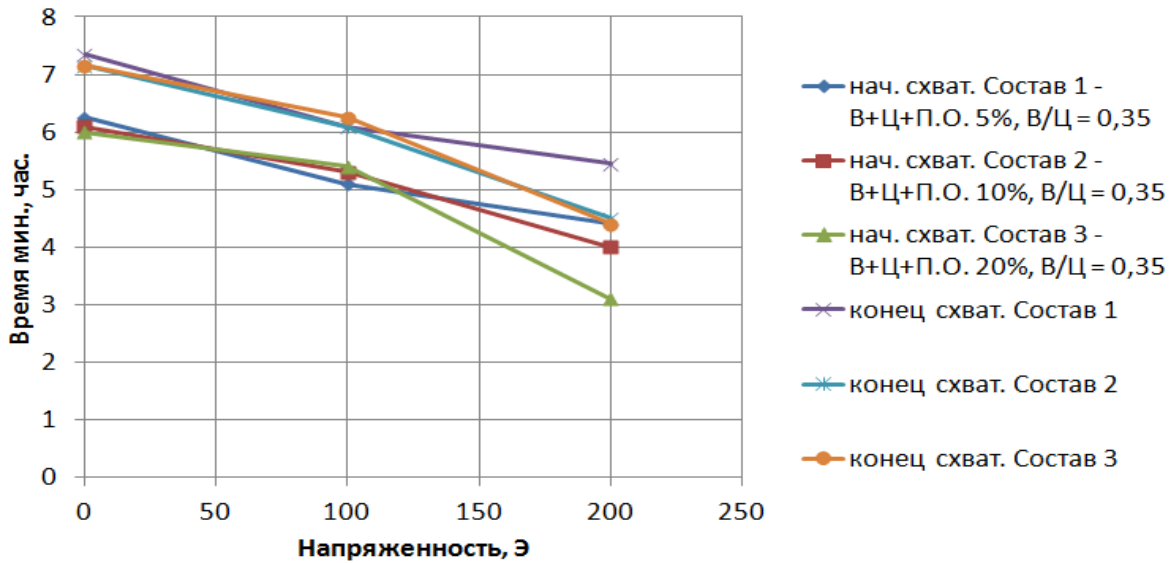


Рис. 1. Зависимость сроков схватывания цементных композитов от напряженности магнитного поля

Введение пиритных огарков в качестве наполнителя и обработка их магнитным полем позволяет экономить цемент без ухудшения прочностных характеристик (по данным построены графики зависимостей прочностных характеристик от напряжённости магнитного поля и количества наполнителя).

Анализ результатов испытаний показывает, что при обработке составов в магнитной камере с напряжённостью 100 Э в течении 8 часов с увеличением количества наполнителя до 20 % от массы цемента происходит увеличение прочности на сжатие на 19 %. Обработка в магнитной камере с той же напряжённостью и длительностью обработки и затем выдержка в пропарочной камере позволили добиться увеличения прочности на сжатие на 29,6 % при содержании пиритных огарков 20 %. Пропаривание же в течение 8 часов без магнитного поля и добавление 20 % пиритных огарков вызвало снижение прочности на сжатие на 28,2 %. Предел прочности на растяжение при изгибе составов цементных композитов при способах обработки с использованием магнитной камеры с напряжённостью 100 Э с увеличением наполнения пиритными огарками изменялся не столь значительно. При этом наибольшие значения прочности на сжатие при добавлении в состав 20 % от массы цемента пиритных огарок имеют образцы при обработке в магнитной камере (62,5 МПа). Наибольшее значение прочности на растяжение при изгибе зафиксировано у образцов, твердевших в магнитной и пропарочной камере без наполнителя (14,0 МПа) при напряжённости магнитного поля 100 Э.

При обработке в магнитной камере с напряжённостью 200 Э прочность на сжатие повышается на 24,1 % при добавлении 5 % пиритных огарков. Дальнейшее повышение содержания наполнителя сопровождается

снижением прочности на сжатие у образцов, твердевших в постоянном магнитном поле напряжённостью 200 Э. Прочность на растяжение при изгибе при этом же способе обработки повышается на 56,3 % при добавлении пиритных огарок в количестве 10 % от массы цемента. При выдержке образцов в магнитной и пропарочной камере наибольший рост прочности на сжатие зафиксирован у состава с 10 %-м содержанием наполнителя (50,5 %). Предел прочности на растяжение при изгибе при таком режиме обработки повышается на 18,8 % с повышением содержания пиритных огарок до 20 % от массы цемента.

При напряжённости магнитного поля 200 Э наибольшее значение прочности на сжатие (67,0 МПа) у составов, обработанных в магнитной камере, с 5 %-м содержанием наполнителя, а наибольшее значение прочности на растяжение при изгибе (16,4 МПа) у составов, твердевших в магнитной и пропарочной камере, с содержанием пиритных огарков 20 %.

Разная напряжённость постоянного магнитного поля (100 и 200 Э) влияет неодинаково при различном содержании наполнителя. Если при обработке цементных композитов магнитным полем напряжённостью 100 Э в течение 8 часов максимальная прочность на сжатие достигается с количеством наполнителя 20 %, то при напряжённости магнитного поля 200 Э максимальная прочность на сжатие уже у составов с добавлением 5 % пиритных огарков. Таким образом, количество наполнителя 20 % пиритных огарков при напряжённости магнитного поля 100 Э и 5 % пиритных огарков при напряжённости 200 Э положительно влияет на рост прочности на сжатие (19 % и 24,1 %, соответственно).

Изменения структуры сопровождаются повышением прочности цементных композитов под воздействием электромагнитного поля. Использование местного сырья и обработка его в магнитном поле в качестве альтернативного метода активации позволяет экономить цемент без ухудшения прочностных характеристик.

Для изучения влияния постоянного магнитного поля на динамический модуль упругости в цементных композитах добавлялись пиритные огарки в количестве 10 и 20 % в качестве наполнителя. С увеличением количества наполнителя динамический модуль упругости уменьшается при напряжённости магнитного поля 0 и 100 Э. При напряжённости же 200 Э динамический модуль упругости понижается при добавлении 10 % пиритных огарок, при повышении количества наполнителя до 20 % динамический модуль упругости принимает значение, близкое к таковому у состава без наполнителя. Добавление наполнителя в количестве 20 % и обработка магнитным полем 200 Э в течение 8 часов практически не изменило динамический модуль упругости.

Также проводился эксперимент по исследованию влияния способов обработки и количества наполнителя на динамический модуль упругости цементных композитов с 1-суточным сроком выдержки. При обработке

образцов в магнитной камере с напряжённостью 100 Э и пропарочной камере, а также при выдержке в магнитной, затем в пропарочной камере с добавлением 5 и 10 % наполнителя происходит понижение динамического модуля упругости, с добавлением 20 % наполнителя при этом динамический модуль упругости увеличивается. При напряжённости 200 Э также происходит рост динамического модуля упругости при 20 %-ном содержании наполнителя. При этом с увеличением напряжённости магнитного поля со 100 Э до 200 Э происходит большее увеличение динамического модуля упругости при наполнении композитов пиритными огарками. К примеру, обработка в магнитной камере при 200 Э в течение 8 часов позволила добиться повышения динамического модуля упругости на 34 % при добавлении 20 % наполнителя. Эксперимент по определению зависимости динамического модуля упругости от роста количества наполнителя и времени выдержки образцов выявил его уменьшение на 8 % с увеличением количества наполнителя до 20 % при 28 сутках твердения.

Также были проведены исследования по изучению влияния серной кислоты разной концентрации совместно с постоянным магнитным полем, а также водной среды на характеристики цементных композитов. Напряжённость постоянного магнитного поля при этом составляла 200 Э.

Анализ данных эксперимента по воздействию агрессивных кислотных сред на цементные композиты при совместной обработке с постоянным магнитным полем 200 Э показал, что при экспонировании образцов в 2 %-м растворе серной кислоты в течении 48 часов прочность на сжатие снизилась на 9 %, прочность на растяжение при изгибе повысилась на 36,6 %. При экспонировании составов в воде и 4 %-й серной кислоте в течение 3 часов происходит рост прочности на сжатие на 27,2 и 22,6 % соответственно. При 48 часах выдержки в воде прочность на сжатие увеличилась на 14,2 %, в 4 %-м растворе серной кислоты она уменьшилась на 21,4 %. Прочность на растяжение при изгибе же увеличивалась с ростом времени выдержки до 48 часов при данных способах обработки.

Динамический модуль упругости при экспонировании образцов в течение 48 часов в воде повышается на 15,1 %; в 4 %-м растворе H_2SO_4 – повышается на 7,2 %; в 2 %-м растворе H_2SO_4 – повышается на 10,7 %.

Прочность на сжатие цементных композитов с содержанием 10 % от массы цемента пиритных огарков при выдержке в воде в течение 48 часов повышается на 20,3 %, в 4 и 2 %-х растворах серной кислоты прочность на сжатие уменьшается соответственно на 32,9 и 12,3 %. Следует учитывать, что действие растворов кислот было совместным с обработкой магнитным полем напряжённостью 200 Э.

Динамический модуль упругости составов цементных композитов без наполнителя при экспонировании в воде и магнитной камере (200 Э) в течение 48 часов понижается на 5,4 %; при экспонировании же состава с

10 % пиритных огарков в воде как без магнитного поля, так и в магнитном поле, динамический модуль упругости увеличивается на 11,8 и 11,2 %.

Для выяснения влияния механизма воздействия магнитного поля во времени упрочнения цементного камня и введения наполнителей на упругопрочностные свойства и структуру цементных композиций был проведен рентгеноструктурный анализ. Обработка магнитным полем образцов, наполненных пиритными огарками, упорядочивает структуру цементных композиций. Анализ рентгенограмм показывает, что применение пиритных огарков в качестве наполнителя повлекло за собой появления нового пика с новым межплоскостным расстоянием, увеличение степени наполнения и воздействие магнитного поля приводит к нарастанию этого пика, что можно объяснить упорядочением структуры (т.е. срастанием мелких кристаллов в более крупные). Одновременно происходит небольшое нарастание пиков, характеризующих новообразования кальцита CaCO_3 и тоберморитового геля C-S-H.

Как показывают результаты экспериментов, метод электромагнитной активации не имеет той степени влияния, что активация с помощью химических добавок, и он всё ещё требует дальнейшего исследования и развития.

Проведено исследование по изучению стойкости цементных композиций к воздействию агрессивных сред, содержащих ионы хлора. Экспериментальным методом были определены сорбционные и прочностные характеристики цементных композиций с различным составом после экспонирования в агрессивных средах. В качестве агрессивных сред выступали 1, 2 и 3 %-е водные растворы соляной кислоты и 25 %-й раствор соли NaCl . По результатам исследования с помощью аналитических зависимостей определялись основные показатели химического сопротивления цементных композитов агрессивным средам: сорбционная ёмкость ω_0 , коэффициенты эффективной проводимости (диффузии) D_m , коэффициент химического сопротивления $K_{x.c.}$. Предложена методика определения коэффициента диффузии агрессивной среды в цементных композициях через показатель сорбционной ёмкости.

Выявлена динамика изменения pH среды при выдерживании цементного камня в растворах соляной кислоты различной концентрации в течение 28 суток.

При экспонировании в растворах HCl в характерах уменьшения массы образцов цементных композиций прослеживаются схожие тенденции после того момента, когда уменьшение массы вследствие коррозии нивелируется увеличением массы из-за процесса водопоглощения. С увеличением концентрации кислоты разрушающее действие существенно усиливается.

После определения прочностных характеристик находились коэффициенты химической стойкости. Согласно данным эксперимента в результа-

те экспонирования цементных композиций в 1 %-м растворе HCl в течение 180 суток у различных составов с микрокремнезёмом зафиксировано падение прочности на растяжение при изгибе на 4–27,5 %; снижение прочности на сжатие составило 8–34,5 %. Коррозия образцов с микрокремнезёмом в 3 %-м растворе HCl явилась причиной деградации в виде падения прочности на растяжение при изгибе на 22,8–50,5 % и уменьшения прочности на сжатие на 50,1–60,1 % в зависимости от состава. Выдержка образцов, содержащих добавку МКУ-85 в 25 %-м растворе NaCl в течение 180 суток выявила увеличение прочности на растяжение при изгибе на 4,9–48,5 % и повышение прочности на сжатие на 5,6–19,7 %, что связано с дальнейшим упрочнением цементного камня с течением времени.

Результаты испытаний образцов с ЦСП на прочность свидетельствуют, что наибольшую прочность показали образцы, выдержанные в растворе, имеющем наименьшую концентрацию (1 %). Экспонирование образцов в течение 7 суток выявило возможность снижения прочности за счёт образовавшихся рыхлых масс и растворимых в воде соединений. При дальнейшей выдержке (14 суток) прочность возрастает вследствие образования в порах геля кремнекислоты, так как происходит закупорка пор, уплотнение материала и дальнейшее сопротивление проникновению агрессивной жидкости в глубь материала. Дальнейшее накопление объема геля кремнекислоты влечёт за собой разрыв пор, и, следовательно, нарушение структуры и снижение прочности.

Представлены результаты анализа фильтрата и осадка после выдерживания цементного камня, наполненного цеолитосодержащей породой, в растворах соляной кислоты различной концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Разработана технология, основанная на использовании современных поликарбоксилатных суперпластификаторов в сочетании с микродисперсными добавками и электромагнитной активации, которая позволяет добиться повышения прочностных характеристик цементных композиций, а также сопротивления бетона неблагоприятным условиям эксплуатации. Показана возможность получения бетонов с прочностью на сжатие свыше 100 МПа и прочностью на растяжение при изгибе 15 МПа на 7-е сутки твердения.

2. Экспериментально и теоретически изучены закономерности изменения прочности мелкозернистого бетона от крупности мелкого заполнителя; обоснована эффективность применения поликарбоксилатных пластификаторов в сочетании с добавками на основе микрокремнезёма и заполнителя в виде мелкого песка Ичалковского месторождения. Уста-

новлено, что изменение прочности мелкозернистого бетона не подчиняется аналитическим зависимостям, полученным теоретически и экспериментально для бетонов со структурой конгломератного типа, дефекты формируемые заполнителем и поровым пространством вступают в синергетическое взаимодействие и могут позитивно влиять на изменение прочностных характеристик.

3. Разработана технология, основанная на применении золь-метода, получения частиц микрокремнезема нанометрового уровня из природного диатомита. Исследования структуры и свойств частиц порошка показали, что они вполне конкурентоспособны по структуре, свойствам, химическому составу, стоимости с порошками микрокремнезема, производимыми в России и за рубежом.

4. Теоретически обосновано и подтверждено экспериментально, что механизм разрушения бетона под действием сжимающих нагрузок происходит путём отрыва и среза, поэтому прочность бетонов на сжатие зависит от величины коэффициента трения γ (бетона о бетон). Показано, что в зависимости от изменения величины γ от 0,2 до 0,8 отношение прочности бетона при сжатии к прочности при растяжении может меняться в пределах от 5 до 20, что соответствует экспериментальным и расчетным данным; экспериментально установлено, что для бетонов класса В25-В50 коэффициент трения бетона о бетон изменяется в пределах от 0,5 до 0,8, и его величина хорошо коррелируется с классом бетона по прочности на сжатие. Теоретически показано, что прочность бетона на сжатие и растяжение зависит от размеров дефектов структуры и от размеров заполнителя.

5. Выявлены закономерности воздействия внешних агрессивных сред, содержащих ионы хлора, на высокопрочные цементные композиции; обоснованы методы определения основных сорбционных характеристик (сорбционная ёмкость, коэффициент диффузии).

6. Изучено влияние электромагнитной активации цементных систем на прочность композитов, определены оптимальные режимы обработки. Увеличение напряжённости магнитного поля приводит к уменьшению сроков схватывания. Обработка магнитным полем напряжённостью 200 Э позволила добиться уменьшения начала схватывания на 29,6–48,3 %, конца схватывания на 25,9–38,5 % для композитов с различной степенью наполнения пиритными огарками. Повышение прочности происходит вследствие изменения структуры цементного камня под воздействием электромагнитного поля. Использование пиритных огарков и обработка цементных композитов в магнитном поле в качестве альтернативного метода активации позволяет экономить цемент без ухудшения прочностных характеристик.

7. Показано, что метод электромагнитной активации не имеет той степени влияния, что активация с помощью химических добавок, и он всё ещё требует дальнейшего исследования и развития.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Полученный золь-методом из диатомита Атемарского месторождения порошок микрокремнезёма может быть использован как активная добавка к сухим строительным смесям и цементным композитам, а также как компонент к общестроительным и специальным бетонам и в качестве теплоизолирующих засыпок.

Разработанные составы цементных композиций с поликарбоксилатными суперпластификаторами и активными минеральными наполнителями применимы для изготовления высокопрочных бетонов. Выявленные оптимальные режимы обработки наполненных цементных композиций электромагнитным полем создают основу для дальнейшего развития научных направлений по изучению методов управления формированием структуры материала на микро- и наноуровне.

Результаты диссертационного исследования помогают расширить методологический базис в строительном материаловедении, а также могут быть применимы в учебном процессе.

Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в следующих научных изданиях:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России для кандидатских диссертаций:

1. Селяев, В.П. Влияние сил трения на прочность бетона / В.П. Селяев, П.В. Селяев, Е.В. Сорокин, *А.В. Колотушкин*, Е.Л. Кечуткина // Региональная архитектура и строительство. – 2012. – №3. – С. 12-17.
2. Селяев, В.П. Цементные композиции для высокопрочных бетонов / В.П. Селяев, А.Н. Лукин, *А.В. Колотушкин* // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №3. – С. 4-8.
3. Селяев, В.П. Микроструктура перспективных теплоизоляционных материалов на основе диатомитов Среднего Поволжья / В.П. Селяев, В.А. Неверов, Л.И. Куприяшкина, *А.В. Колотушкин*, В.В. Сидоров // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №1. – С. 12-17.
4. Селяев, В.П. Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей / В.П. Селяев, В.А. Неверов, О.Г. Маштаев, *А.В. Колотушкин* // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – №7. – С. 15-25.

Публикации в других изданиях:

1. *Колотушкин, А. В.* Влияние магнитной обработки воды на характеристики бетона / *А. В. Колотушкин* // Актуальные вопросы строительства / Материалы международной научно-технической конференции, Ч.1. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2010. – С. 108-109.
2. Лукин, А.Н. Активация вяжущих систем / А.Н. Лукин, *А.В. Колотушкин* // Актуальные вопросы строительства / Материалы десятой меж-

дународной научно-технической конференции. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2011. – С.178-183.

3. Лукин, А.Н. Особенности воздействия раствора соляной кислоты на бетон / А.Н. Лукин, *А.В. Колотушкин* // Актуальные вопросы строительства / Материалы десятой международной научно-технической конференции. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2011. – С.283-286.

4. Селяев, В.П. Механика разрушения материалов со структурой конгломератного типа / В.П. Селяев, П.В. Селяев, Е.В. Сорокин, *А.В. Колотушкин* // Фундаментальные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2012 году / Сборник научных трудов. – Волгоград: ВолгГАСУ, 2013. – С. 387-391.

5. *Колотушкин, А.В.* Подбор высокопрочных бетонов / *А.В. Колотушкин* //Актуальные вопросы архитектуры и строительства / Материалы двенадцатой междунар. науч.-техн. конф. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2013. – С. 190-192.

6. *Колотушкин, А.В.* Электромагнитная активация цементных композиций / *А.В. Колотушкин* //Актуальные вопросы архитектуры и строительства / Материалы двенадцатой междунар. науч.-техн. конф. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2013. – С. 192–194.

7. *Колотушкин, А.В.* Коэффициент трения бетона / *А.В. Колотушкин* //Актуальные вопросы архитектуры и строительства / Материалы двенадцатой междунар. науч.-техн. конф. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2013. – С. 269–271.

8. Селяев, В.П. Исследование стойкости цементных композиций к воздействию агрессивных сред / В.П. Селяев, А.Н. Лукин, *А.В. Колотушкин* // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций / Материалы Всерос. науч.-техн. конф., посвящ. 70-летию заслуж. деятеля науки Рос. Федерации, акад. РААСН, д-ра техн. наук проф. Владимира Павловича Селяева. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 195–203.

9. Селяев, В.П. Разработка и оптимизация составов цементных вяжущих для высокопрочных бетонов / В.П. Селяев, А.Н. Лукин, *А.В. Колотушкин* // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций / Материалы Всерос. науч.-техн. конф., посвящ. 70-летию заслуж. деятеля науки Рос. Федерации, акад. РААСН, д-ра техн. наук проф. Владимира Павловича Селяева. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 204–209.

10. Лукин, А.Н. Исследование прочности цементных композиций под воздействием магнитного поля / А.Н. Лукин, *А.В. Колотушкин*, В.М. Родин // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций / Материалы Всерос. науч.-техн. конф., посвящ. 70-летию заслуж. деятеля науки Рос. Федерации, акад. РААСН, д-ра техн. наук проф. Владимира

Павловича Селяева. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 66–69.

11. Киселёв, Н.Н. Преимущества и возможности применения сверхпрочных бетонов / Н.Н. Киселёв, *А.В. Колотушкин*, А.Н. Лукин, В.П. Селяев // Актуальные вопросы строительства / Материалы тринадцатой международной научно-технической конференции, Ч.1. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 27-31.

12. *Колотушкин, А.В.* Исследование зависимости прочностных характеристик бетона от крупности мелкого заполнителя при использовании различных гиперпластификаторов в сочетании с мелкодисперсными добавками / *А.В. Колотушкин*, Н.Н. Киселёв, А.Н. Лукин, В.П. Селяев // Актуальные вопросы строительства / Материалы тринадцатой международной научно-технической конференции, Ч.1. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 31-34.

Подписано в печать 17.03.16. Объём 1,25 п. л.

Тираж 100 экз. Заказ № 389.

Типография Издательства Мордовского университета
430005, г. Саранск, ул. Советская, 24