

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

На правах рукописи



Колотушкин Алексей Владимирович

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

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук



Научный руководитель –
академик РААСН,
доктор технических наук,
профессор Селяев В.П.

Саранск 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕТОНА. ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ. ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, СВОЙСТВА.....	11
1.1. Современные технологии приготовления цементных вяжущих. Компоненты, методы подбора состава.....	11
1.2. Методы активации цементных вяжущих (механические, химические, механохимические, акустические).....	28
1.3. Свойства цементных композитов. Зависимость от наполнителей, гипер-, суперпластификаторов, методов активации.....	37
1.4. Цель и задачи исследования.....	46
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1. Материалы, применяемые при исследовании свойств материалов и ингредиентов их образующих.....	48
2.2. Исследование частиц дисперсного микрокремнезёма, полученного из диатомита Атемарского месторождения.....	54
2.3. Методы исследования.....	64
2.4. Планирование эксперимента и статистические методы анализа экспериментальных данных.....	68
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2.....	71
ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ.....	73
3.1. Анализ гипотез, применяемых для описания разрушения материала.....	73
3.2. Экспериментальное определение коэффициента трения бетона о бетон.....	81
3.3. Модель разрушения цементного композита под действием сжимающих нагрузок.....	85

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....	93
ГЛАВА 4. ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ БЕТОНОВ.....	94
4.1. Разработка и оптимизация составов цементных вяжущих для высокопрочных бетонов.....	94
4.2. Исследование стойкости цементных композиций к воздействию агрессивных сред, содержащих ионы хлора.....	100
4.3. Влияние крупности песчаного заполнителя на свойства бетона.....	123
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....	131
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	132
5.1. Зависимость технологических параметров от напряженности магнитного поля.....	133
5.2. Влияние технологических режимов магнитной активации на прочностные показатели цементных композитов.....	137
5.3. Исследование влияния напряженности магнитного поля на динамический модуль упругости.....	143
5.4. Влияние электромагнитной активации на структурные изменения в цементных композитах.....	155
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5.....	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	162
ПРИЛОЖЕНИЯ	179

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационного исследования

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.

Цель 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 Атемарского 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 поликарбонатного 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 коэффициент трения бетона о бетон может изменяться в пределах 0,5-0,8, 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.

Выявлено 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 наполненности 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 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК МОиН РФ – 4 научных статьи.

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.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕТОНА. ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ. ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, СВОЙСТВА

1.1. Современные технологии производства бетона.

Компоненты, методы подбора состава

С начала 60-х годов прошлого века на Западе массово начал применяться в строительных конструкциях бетон прочностью 41 МПа. В период 1965-1988 гг. максимально достигаемая прочность используемого бетона возросла с 55 до 133 МПа. Уже с 90-х годов 20 века существует возможность поставок бетона в промышленном масштабе с прочностью при сжатии свыше 140 МПа для сооружения монолитных и предварительно напряжённых железобетонных конструкций [11,31].

География применения высококачественного бетона, имеющего высокие прочностные и эксплуатационные свойства, неуклонно растёт, а развитие технологии в области бетоноведения способствует повышению спроса на такой бетон, особенно при возведении высотных зданий с монолитным железобетонным каркасом, строительстве большепролётных вантовых мостов, морских платформ и других специальных конструкций и сооружений [31].

Вместе с тем растёт и количество опубликованных работ, число научно-технических конференций, крупных симпозиумов, посвящённых проблемам технологии изготовления, структурообразования, внедрения высокопрочных бетонов в массовое строительство, а также поиску альтернативных путей улучшения свойств как сырьевого материала, так и готовой продукции из бетона.

Воплощение в жизнь идеи бетонов с высокими эксплуатационными свойствами оказалось возможным в большей степени благодаря совместному применению суперпластификаторов и добавок на основе микрокремнезема. Оптимальное комбинированное использование таких модификаторов, а также

других органических и минеральных добавок даёт возможность управлять реологическими свойствами бетонных смесей и воздействовать на структуру цементного камня на микроуровне, тем самым обеспечивая повышенную эксплуатационную надежность сооружений и конструкций из бетона [61]. В цементной системе происходят сложные коллоидно-химические и физические явления, что в итоге сказывается на фазовом составе, пористости и прочности цементного камня [57,61]. Вероятно, что по этой причине многие материаловеды считают изготовление таких бетонов «высокими технологиями» [61,149]. Среди известных удачных примеров использования бетонов с высокими эксплуатационными свойствами при строительстве уникальных объектов в мировой практике: тоннель под Ла-Маншем, комплекс высотных зданий в Чикаго, мост через пролив Нортумберленд (Канада), мост через пролив Акаси в Японии с центральным пролётом 1990 м, буровые платформы в Северном море и др. [11,61].

Большого внимания заслуживает обладающий отличными характеристиками Reactive Powder Concrete (RPC), показывающий потенциальные возможности технологии и использования новых композиций. Главным принципом получения RPC является обеспечение однородности структуры посредством исключения крупного заполнителя, с заменой его на мелкозернистые, уплотнение смеси путём оптимизации гранулометрического состава, применение давления и повышенной температуры в процессе твердения. Составляющими этого материала являются портландцемент, микрокремнезём (20-30 % от массы цемента), мелкозернистый песок фракции около 0,3 мм (40-50 % от массы цемента) и суперпластифицирующая добавка (2-3 % от массы цемента) при водотвёрдом отношении В/(Ц+МК) в диапазоне 0,12...0,15. Прочность такого материала находится в зависимости от условий твердения. Термическая обработка интенсифицирует пуццолановую реакцию и образование одной из наиболее прочных разновидностей CSH(I) – ксонтолита. Термообработка при 90 °С и атмосферном давлении делает возможным

достижение предела прочности на сжатие 200 МПа, при той же температуре и давлении 500 атм. Прочность на сжатие может достигнуть 650 МПа [11, 14].

В настоящее время многими научно-техническими организациями проводятся исследования крупные исследования, направленные на разработку и совершенствование технологии получения высокопрочных бетонов на основе вяжущего низкой водопотребности (ВНВ), быстротвердеющих бетонов с высокой ранней и нормативной прочностью, тонкодисперсных порошковых бетонов, дисперсноармированных бетонов различного типа волокнами, самоуплотняющихся бетонов [11].

Сверхпрочный бетон (сверхэффективный бетон) (UHSC) – особо уплотненный структурированный бетон с прочностью на сжатие более чем 150 МПа. В зависимости от состава и метода производства, достижимы следующие показатели: прочность на сжатие – 180-230 МПа, на растяжение – 15 МПа. UHSC – высокотехнологичный материал, позволяющий выполнять строительные работы на объектах с высокими требованиями по нагрузкам. Такой бетон позволяет создавать сооружения и конструкции, отличающиеся одновременно как высокой несущей способностью и долговечностью, так и тонкостью контуров. Он также обладает высокой степенью стойкости к воздействию коррозионных сред [106].

Прочностные характеристики бетона достигаются при помощи Портландцемента класса 42,5 или 52,5. Предпочтителен цемент с низким содержанием C_3A . Водопотребность компонентов должна быть максимально низкой [129].

Наиболее подходящие заполнители для замешивания UHSC-бетона должны иметь размерность 0,5 – 2 мм. Для оптимального заполнения межзернового пространства цементным тестом, зерна, более чем 2 мм, должны иметь соответствующую форму и обладать прочностью, по крайней мере, 200 Н/мм². Это могут быть кварцевые компоненты (микро-кварц), базальтовая или гранитная крошка [129].

Микро-кварц представляет собой аморфные основания кремниевой кислоты и продуцирует возникновение двух важных эффектов: заполнение матричного пространства, а также выталкивание влаги. Кроме того даёт возможность снизить расход цемента, и при этом достичь необходимой прочности на сжатие. Другие инертные заполнители (кварц, известняк, гранит или базальт) также обеспечивают необходимую плотность и прочность структуры. Их состав, форма и размерность должны быть подобраны с точки зрения наивысшей упаковочной плотности. Для достижения бетоном сверхпрочностных показателей используются агенты на основе поликарбоксилатов [129].

Адекватное количество, по крайней мере 2,5% от объема, равномерно распределенных армирующих волокон, служит для увеличения пределов прочности на растяжение и изгиб. Приблизительно 0,3–0,6 % от общего объема полипропиленовых волокон предотвращают даже сверхплотную структуру UHSC от повреждений при кризисном внутреннем паровом давлении во время пожара [129].

Надлежащее производство сверхпрочного бетона зависит от следующих факторов: низкого водоцементного отношения; высокой пропорции твердых заполнителей с заполнением минеральными добавками межзернового пространства; очень высокой упаковочной плотности заполнителей, объединенной с пониженным водосодержанием в твердеющем бетоне и минимальной пористостью в уплотненном; армировании бетона стальными или иными материалами, для достижения адекватной упругости на растяжение, сжатие или изгиб. В связи с этим были разработаны следующие рекомендации к проектированию и производству UHSC бетонов:

- сокращение водоцементного отношения до $V/C = 0,2$;
- непременно использование микрокремнезема и пластификатора;
- оптимизация плотности упаковки зерен заполнителя вплоть до нановеличин;

- ограничение максимального размера крупнейших зерен до 8 мм, как правило до 2 мм;
- использование заполнителей из горных пород повышенной прочности;
- в некоторых случаях затвердевание в условиях повышенного давления (примерно до 500 бар) и повышенной температуры (до 250 °С) [88].

Наиболее актуальным видится использование сверхпрочных бетонов при возведении гидротехнических сооружений: мостов (рис. 1.1-1.2), пирсов и дамб, опорных колонн с высокой несущей нагрузкой, протяженных и относительно маловесных элементов для строительства гаражей, стоянок, промышленных зданий. Кроме того, высокопрочные бетоны применяются при создании укрепленных волокнами соединений, например, осевых, между бетонными элементами, высокопрочных дорожных или тротуарных покрытий, структурных элементов, на которые происходит передача основной несущей нагрузки, например, межэтажные плиты перекрытий [88].



Рис 1.1. Мост «Jakway Park Bridge», США, округ Бьюкенен, штат Айова [154,159]

Технология производства бетонов с высокими показателями по прочности на сжатие (180 – 230 МПа) уже доказала свою состоятельность. Его изготовление вполне доступно в независимых местных условиях при помощи стандартного оборудования. В соответствии с характеристиками подвижности,

бетонная смесь может быть приготовлена как полужесткой и литой, так и самоуплотняющейся, что, естественно, сильно расширяет сферу его применения [88].

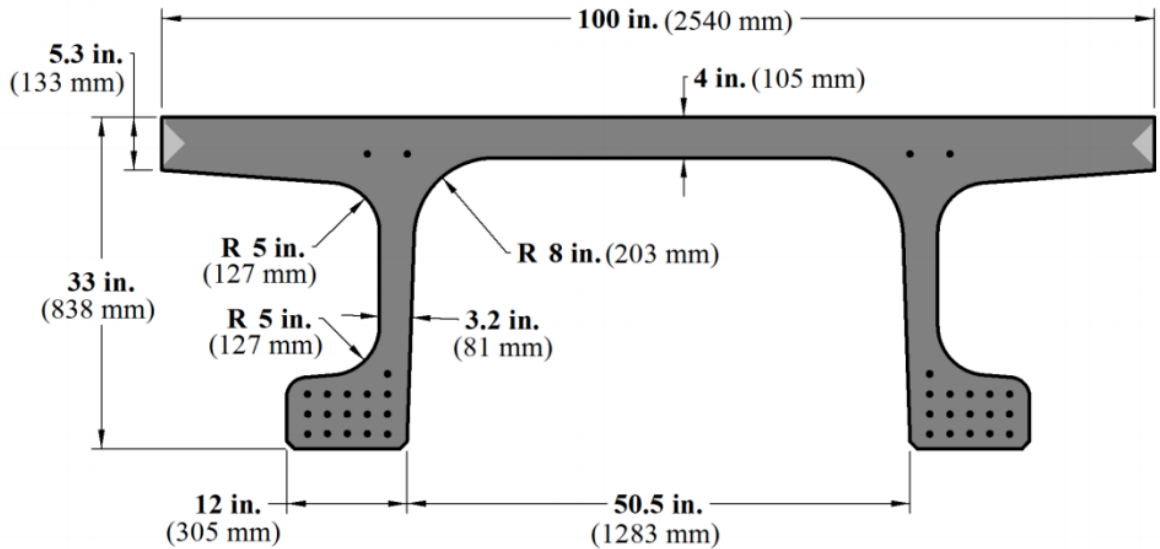


Рис. 1.2. Сечение п-образной балки моста Jakway Park Bridge [154,159]

Проведение работ с помощью высокопрочного бетона позволяет экономить материалы за счет более низкого собственного веса конструкций и их большей протяженности. Кроме того, экономический эффект от применения сверхпрочных бетонов является существенным, так как используется меньшее количество сборных элементов, а также в силу высокой «интеллектуальности» конструкции, проведения работ в «расширенных» погодных условиях. Особенно эффективность применения сверхпрочного бетона проявляется на предприятиях сборного крупнопанельного домостроения. Применение высокопрочных бетонов предлагает следующие преимущества [88]:

- уменьшение габаритов опалубки для колонн, балок и стеновых элементов;
- уменьшение строительной толщины или увеличение несущей способности конструкций, работающих на изгиб;
- создание более изящных контуров при увеличении длины пролетов конструкций, работающих на изгиб (большепролетные мосты);

- одинаковые размеры опалубки в условиях заводского производства колонн, рассчитанных на различную нагрузку, или для производства колонн для всех этажей при монолитном строительстве (высокопрочный бетон на нижних этажах);

- сокращение расхода бетона и арматуры и, соответственно, транспортировочной и монтажной массы, более высокая начальная прочность, более ранняя распалубка и предварительное обжатие, что обеспечивает возможность более ранней эксплуатации элемента;

- более высокая плотность, водо- и газонепроницаемость за счет низкого содержания капиллярных пор;

- более высокая износостойкость;

- повышенная коррозионная защита арматуры за счет чрезвычайно медленного распространения карбонизации;

- повышенная стойкость к химически активным веществам.

Экономический эффект от применения UHSC в строительных сооружениях и конструкциях приведён в таблице 1.1

С точки зрения современной технологии, производство высокопрочного бетона сегодня не представляет принципиальных трудностей. Тем не менее, неизменное достижение проектных качеств свежего и затвердевшего бетона, а также выбор технологически и экономически оптимального состава бетона требуют серьезной научной и практической подготовки. Еще в большей степени это относится к производству и применению сверхпрочного бетона – сверхкоррозионностойкого плотного материала, прочность на сжатие которого превышает 150 МПа.

Благодаря своим превосходным свойствам – отличному соотношению прочности к объемной плотности, высокой плотности и долговечности – сверхпрочный бетон все чаще используется для решения различных практических задач строительства и в перспективе может стать основным материалом при строительстве зданий и сооружений из сборных элементов [88].

Эффект от применения сверхпрочных бетонов в строительных сооружениях и конструкциях [132]

Высотные здания и конструкции	Снижение расхода бетона: в колоннах – в 2 раза в плитах – в 1,3 - 1,5 раза Увеличение скорости оборота опалубки – от 2 до 3 раз Снижение общей стоимости каркаса – от 20 до 40%
Гидротехнические сооружения	Увеличение долговечности – от 2 до 3 раз Снижение расхода бетона – до 2 раз Снижение стоимости сооружения – от 30 до 50%
Туннели	Снижение расхода бетона – в 1,5 раза Повышение долговечности за счет водонепроницаемости бетона – в 2 раза Снижение стоимости – на 20 - 30%
Мосты	Снижение расхода бетона – в 1,5 раза Увеличение долговечности – до 2 раз Снижение издержек – от 15 до 25%
Конструкции оборонных сооружений	Увеличение прочности конструкций – от 2 до 2,5 раз Увеличение устойчивости и долговечности – от 3 до 5 раз

Технология бетона включает в себя следующие технологические операции (приемы): подготовка сырья, определение состава бетона в зависимости от проектных условий и исходных характеристик сырья (проектирование состава бетона), дозирование компонентов бетонной смеси, их перемешивание, транспортировка смеси к месту укладки, заполнение форм или опалубки и уплотнение смеси, последующее твердение бетона в условиях строительства или завода и уход за бетоном.

Задача проектирования состава бетона решается путем проведения предварительных расчетов и обязательных экспериментальных опытов, устанавливающих качество материалов для разрабатываемого бетона и

позволяющих определить зависимости между отдельными свойствами и характеристиками бетонной смеси или бетона.

Применение химических добавок в сочетании с дисперсными наполнителями и соответствующим подбором состава предоставляет возможность эффективного управления технологией на всех этапах и получения составов с заданными свойствами.

Необходимо помнить, что бетон – сложный материал, свойства которого могут заметно меняться в процессе его жизни. Только глубокое понимание сути происходящих внутри его процессов, закономерностей, управляющих формированием его структуры и свойств, могут обеспечить рациональное и эффективное применение этого многофункционального материала в строительных конструкциях различного назначения [83].

Качество цементных композитов и бетонов в большой степени зависит от используемых материалов. Правильный выбор, учитывающий как требования к бетону, так и свойства самих материалов – важный этап в проектировании состава. Свойства используемых материалов должны удовлетворять соответствующим государственным стандартам и техническим условиям.

Наиболее часто используемые минеральные вяжущие вещества при смешивании с водой под влиянием химических процессов постепенно загустевают (схватываются, переходят из жидкого в тестообразное состояние) и твердеют (приобретают начальную, постепенно увеличивающуюся прочность). В зависимости от условий твердения и последующих условий эксплуатации выбирают гидравлические или воздушные вяжущие вещества [83].

К добавкам относят вещества не склонные к самостоятельному твердению, но способные активно участвовать в физико-химических процессах структурообразования смеси или затвердевающего бетона и тем самым усиливать какие-либо их свойства. Добавки делят на 2 группы:

- 1) химические, вводимые в бетон в небольшом количестве 0,1–2 %;
- 2) тонкомолотые, вводимые в бетон в количестве 5–20 %.

Применение добавок является одним из наиболее универсальных и доступных способов управления технологией бетона и регулирования его свойств. Если раньше количество и виды добавок были достаточно ограниченными, то сегодня практически любое свойство бетона, любой технический передел смеси мы можем изменить с помощью одной или группы добавок. Вместо использования в качестве добавок отдельных продуктов или модифицированных отходов промышленности в настоящее время используют добавки, специально приготовленные для бетона (суперпластификаторы, органно-минеральные и др.) [83].

В качестве минеральных добавок при производстве высокопрочных бетонов используются: микрокремнезем, зола-унос каменного угля, метакраин, нанокремнезем (кремневая кислота) и каменная мука (кварцевая и известняковая мука). Микрокремнезем имеет в данном контексте особое значение: сферические частицы микрокремнезема диаметром примерно 0,2 микронметра заполняют пустоты между частицами цемента и усиливают сцепление между зернами заполнителя и цементным камнем за счет разрушения низкопрочных кристаллов портландита (пуццолановая реакция).

Обязательным условием при изготовлении высокопрочных бетонов является использование пластификаторов в качестве химических добавок. В недавнем прошлом особой популярностью пользовались пластификаторы на основе сульфонатов нафталина и меламина (действие осуществляется за счет электростатического отталкивания одинаково заряженных ионов на поверхности частицы, а также за счет уменьшения поверхностного натяжения воды). В последние годы все большее применение находят эфиры поликарбоксилата, которые наряду с вышеназванными эффектами обладают дополнительным преимуществом: структуры макромолекул полимера, которые скапливаются на поверхности частицы, фактически берут на себя функцию распорок. В данном случае речь идет о пространственной (стерической) стабилизации. По сравнению с другими реагентами, даже минимальная доза продуктов на основе эфиров поликарбоксилата обеспечивает адекватное

разжижающее действие и продлевает сроки удобоукладываемости бетонной смеси. При этом необходимо учитывать замедление гидратации цемента.

Как правило, эффективность или совместимость пластификатора с цементом и тонкодисперсными компонентами бетонной смеси, а также дозировка испытываются в ходе соответствующих экспертиз [88].

Подбор состава цементных композиций и бетона на их основе заключается в выборе материалов – цемента и заполнителей, определении соотношения между ними и установлении водоцементного отношения, при котором при минимальном расходе цемента получается бетонная смесь требуемой пластичности, а после затвердевания бетон будет иметь прочность не ниже требуемой. При этом выбранный состав должен обеспечивать получение материала максимальной плотности, так как высокая плотность бетона является основным условием его долговечности. В зависимости от условий, в которых будет находиться бетон в сооружении, к нему предъявляются обязательные требования: высокая морозостойкость, стойкость при воздействии агрессивных вод и др.

Состав бетонной смеси выражают двумя способами:

- соотношением по массе между цементом и заполнителями с обязательным указанием водоцементного отношения и активности цемента. Количество цемента принимается за 1, поэтому соотношение между компонентами бетона записывают в виде 1:х:у с указанием В/Ц.

- расходом материалов по массе, кг, на 1 м^3 .

Различают лабораторный (номинальный) состав, устанавливаемый для высушенных материалов, и производственный (полевой) для материалов в естественно-влажном состоянии.

Правильный подбор состава является важнейшим мероприятием технологии бетона. Цель этой операции – получение бетона, удовлетворяющего заданным техническим требованиям при принятой технологии и наиболее экономичного по составу, т. е. бетона заданной марочной прочности при определенной удобоукладываемости смеси с использованием имеющихся

материалов. Обычно экономичность обеспечивается минимальным расходом цемента.

Может решаться и обратная задача: при заданном расходе цемента подобрать состав, который при принятой технологии обеспечит получение максимальной прочности бетона.

Необходимо отметить, что, несмотря на многочисленные предложения, в нашей стране нет еще стандартного метода подбора состава бетона, который обеспечивал бы высокую точность получаемых результатов, был бы достаточно прост и нетрудоемок по времени при его выполнении.

Методы подбора состава расчетно-экспериментальные и состоят из расчетной части и обязательной экспериментальной проверки и корректировки назначенного состава.

Расчет количества цемента, воды и заполнителей для обеспечения требуемой прочности и подвижности смеси может быть произведен по формулам и графикам, выражающим основные зависимости свойств композитов от его состава. Но наиболее точно соотношение разных заполнителей может быть установлено опытным путем. Для этого готовят несколько замесов при постоянных В/Ц и водосодержании, но с разными соотношениями заполнителей, находят состав, при котором смесь будет иметь наилучшие характеристики в зависимости от поставленных задач.

Опытный метод определения соотношения между заполнителями точен, но трудоемок, поэтому усилия многих ученых направлены на установление аналитических зависимостей этой величины [14].

Действительно, за последние годы бетон превратился из трехкомпонентной (цемент, заполнители, вода) в многокомпонентную систему. Все это позволило не только создать и освоить производство новых видов бетона, но и значительно расширить номенклатуру применяемых в строительстве материалов: от суперлегких теплоизоляционных (с объемной массой менее 100 кг/м^3) до высокопрочных конструкционных (с прочностью на сжатие свыше 200 МПа). Сегодня в строительстве применяется более тысячи

различных видов бетона, и процесс создания новых бетонов интенсивно продолжается. Бетон широко используется в жилищном, промышленном, транспортном, гидротехническом, энергетическом и других видах строительства.

Строительные композиты, к числу которых наряду с бетоном относятся растворы, мастики и другие материалы, являются особым видом композиционных материалов, структура которых имеет две стадии формирования: первоначальное образование структуры из пластичных многокомпонентных (и многофазных) сырьевых смесей и последующее «укрепление» структуры затвердевшего материала в результате сложных физико-химических процессов [13].

Наиболее полно современные возможности технологии бетона получили в создании и производстве высококачественных, высокотехнологичных бетонов (High Performance Concrete, HPC). Под этим термином, принятым в 1993 г. совместной рабочей группой ЕКБ/ФИП, объединены многокомпонентные бетоны с высокими эксплуатационными свойствами: прочностью, долговечностью, адсорбционной способностью, низкими показателями коэффициента диффузии и истираемости, надежными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре, высокой химической стойкостью, бактерицидностью и стабильностью объема. Основные требования к нему впервые сформулированы в «Программе стратегических исследований в области автострад», проводимой Федеральным управлением автострад США с 1990 г. Высококачественные бетоны, приготавливаемые из высокоподвижных и литых бетонных смесей с ограниченным водосодержанием, имеют прочность на сжатие в возрасте двух суток 30 - 50 МПа, в возрасте 28 суток – 60-150 МПа, морозостойкость F 600 и выше, водонепроницаемость W 12 и выше, водопоглощение менее 1-2 % по массе, истираемость не более 0,3-0,4 г/см², регулируемые показатели деформативности, в том числе с компенсацией усадки в возрасте 14-28 суток естественного твердения, высокую газонепроницаемость. В реальных условиях прогнозируемый срок службы

такого бетона превышает 200 лет. Возможно получение и супердолговечных бетонов со сроками службы до 500 лет, что подтверждается исследованиями японских ученых.

Таким образом, НРС – это новый технический уровень стройиндустрии, временами достигавшийся и у нас, но «просящийся» теперь в широкое внедрение. Именно из этого бетона, как видно из зарубежной технической литературы, в настоящее время производят покрытия автострад, мосты, тоннели, небоскребы, морские нефтяные платформы. Основная область его применения – дороги и высотные дома – должна быть обеспечена «бетоном усиленной переработки» и у нас с попутным решением целого комплекса проблем, связанного с индустрией заполнителей, цемента, химических добавок. Легко прогнозировать, что в ближайшем будущем будет происходить постепенное замещение обычных традиционных бетонов многокомпонентными высокопрочными бетонами. В последних, как известно, используются химические модификаторы структуры, свойств и технологических характеристик бетона, в том числе комплексные модификаторы, включающие порой несколько десятков индивидуальных химических добавок, активные минеральные компоненты различной дисперсности (от 2000 до 25000 см²/г) и, в ряде случаев, композиционные вяжущие вещества, в том числе вяжущие низкой водопотребности, расширяющие добавки (неорганические и органические), дисперсные волокнистые наполнители (углеволокно, стекловолокно, полипропиленовая и кевларовая фибра, асбест, растительные волокна и т.д.), а также другие специальные компоненты. Многокомпонентность бетонной смеси позволяет эффективно управлять структурообразованием на всех этапах технологии и получать материалы с самым различным комплексом свойств [14].

Вместе с тем, многокомпонентность системы повышает одновременно требования к определению рецептуры сырьевых смесей, дозированию материалов и перемешиванию бетонной смеси, так как часто требуется вводить модификатор (часто не один, а несколько) в очень небольших количествах и

перемешивать высокодисперсные порошки (цемент + наполнитель) до получения однородной массы, что может быть обеспечено только за счет применения соответствующего оборудования. Широко используемый у нас метод абсолютных объёмов, закрепленный ГОСТ 27006-86 «Бетоны. Правила подбора состава», опирается на представление о бетоне как трехкомпонентной системе с минимальным содержанием воды, при котором достигается необходимая удобоукладываемость смеси, соответствующая возможности ее уплотнению вибрированием, желательного под пригрузом, до возможно более полного удаления воздушных пузырьков. При этом бетон приобретает максимальную плотность, прочность и долговечность. Но малоподвижные и жесткие бетонные смеси, для которых этот подход разработан, уходят в прошлое - в связи с неуклонным ростом стоимости энергии и рабочей силы, а также требований охраны труда. В 70-е годы за рубежом, в 80-е у нас появились добавки – суперпластификаторы, в 90-е – гиперпластификаторы, позволяющие работать с подвижными, литыми и даже самоуплотняющимися бетонными и растворными смесями с получением высокой прочности бетонов и растворов, но при условии тщательного подбора гранулометрического (зернового) состава заполнителей. Как правило, необходимы ещё и микрозаполнители: микрокремнезем, летучие золы, активные и другие минеральные добавки. Сейчас стали говорить и о нанозаполнителях. На сегодняшний день подбор состава высококачественного бетона производят опытным путем либо на основании гипотетических предположений.

Метод подбора состава высококачественного бетона может быть разработан только на основе математизации знаний о сырьевых материалах, закономерностей упаковки частиц сырьевых смесей, в том числе с учетом межчастичных взаимодействий, установления количественных взаимосвязей между основными характеристиками сырьевых материалов, составом смеси, макроструктурой полученного материала и показателями его физико-механических свойств. Проявление физических явлений уплотнения (заполнения пустот) и раздвижки одних минеральных материалов другими с

меньшими размерами зерен и их количественная оценка обеспечивают не только заполнение единицы объема монолитным веществом или материалом, но и формирование оптимальной макроструктуры минеральной части сыпучих смесей, что свидетельствует о существовании фундаментальной научной базы для разработки новых, более совершенных методов проектирования состава строительных смесей, в частности бетонных, обеспечивающих возможность получения систем оптимальной макроструктуры и их экстремально выраженных показателей физико-механических свойств. При этом подбор составов композиций для изготовления высококачественного бетона должен обеспечивать не только необходимое количество цементирующего вещества, но и оптимальное распределение его в представительском объеме композита, а также оптимальную гранулометрию заполнителя [19].

В отличие от традиционных вибробетонов область оптимального водосодержания высококачественного бетона существенно ограничена. Даже незначительные изменения могут привести к ухудшению свойств бетона [13]. На сегодняшний день не существует единого общепризнанного метода для установления оптимального содержания воды и химических добавок в высококачественном бетоне. Ранее одним из авторов статьи разработаны теоретические предпосылки [20] и метод расчета состава пресованного мелкозернистого бетона [21] на основе представлений о влиянии процессов капиллярного структурообразования в сырьевых смесях на структуру и свойства готового бетона. Показано, что при оптимальной влажности сырьевой смеси $J_{мг}$ в результате действия капиллярных сил тонкодисперсные частицы цемента сосредотачиваются на поверхности грубодисперсных зерен песка и в зонах контакта последних, образуя ячеисто-глобулярную структуру, признаком которой является минимум насыпной плотности сырьевой смеси в пересчете на сухое вещество. Это обуславливает оптимальную структуру композита, характеризующуюся наибольшей концентрацией вяжущего в зонах контакта заполнителя и, как следствие, повышенной прочностью контактных зон.

Прочность полученного материала с оптимальной структурой при прочих равных условиях будет наибольшей.

Установлено [21], что значения влажности $Ж_{мг}$ и водоцементного отношения $(В/Ц)^*$, соответствующие максимальному глобулированию и максимуму прочности цементного мелкозернистого бетона, можно рассчитать, зная относительное содержание в системе соответственно тонкодисперсного (вяжущего) и грубодисперсного (заполнителя) компонентов, а также их удельные поверхности по БЭТ, по формулам:

$$W_{мг} = \frac{W_{нк}^ц}{1+C} \cdot \left(1 + C \cdot \frac{S_{уп}^п}{S_{уп}^ц} \right), \quad В/Ц = \frac{W_{нк}^ц}{100} \cdot \left(1 + C \cdot \frac{S_{уп}^п}{S_{уп}^ц} \right),$$

где $W_{мг}$ – влажность капиллярного насыщения цемента, $S_{уп}^ц$ и $S_{уп}^п$ – удельная поверхность по БЭТ цемента и песка соответственно, $м^2/кг$; C – соотношение между песком и цементом по массе.

Влажность капиллярного насыщения цемента $W_{нк}^ц$, как показали эксперименты, составляет $0,74В_п$ ($В_п$ – водопотребность цемента в процентах, определяемая по стандартной методике).

При разработке нового подхода для определения состава высококачественного бетона принята гипотеза о формировании оптимальной структуры высокопластичных бетонов аналогично полусухим бетонным смесям. Эта оптимальная структура характеризуется наибольшей концентрацией вяжущего в зонах контакта заполнителя, и как следствие, повышенной прочностью контактных зон. Признаком этой структуры является минимум насыпной плотности сырьевой смеси в пересчете на сухое вещество при определенном водосодержании. В то время как полусухим бетонным смесям требуется интенсивное уплотнение для достижения заданной плотности, высокопластичным высококачественным бетонам для достижения этой цели необходима оптимальная добавка высокоэффективного суперпластификатора [19].

Новые принципы и основанные на них методики могут применяться для быстрого и практичного определения оптимального содержания воды и

химических добавок при варьировании вида цемента, добавок, зернового состава и вида заполнителей, а также других технологических факторов при изготовлении высококачественного бетона.

1.2. Методы активации цементных вяжущих (механические, химические, механохимические, акустические)

Под активацией цементно-водных суспензий, растворных и бетонных смесей понимают различные физические, физико-химические и химические способы воздействия, как на отдельные компоненты, так и на их композиции, приводящие к интенсификации процессов структурообразования, модифицированию структуры и свойств композитов [40].

Активированным состоянием вещества называется некоторое критическое промежуточное его состояние, через которое проходит протекающий во времени процесс.

Одним из перспективных направлений практического применения активации в промышленности строительных материалов является использование механохимических методов обработки вяжущих веществ с целью повышения их полезных свойств. Активация ведёт к увеличению удельной поверхности вяжущих, изменению поверхностной структуры частиц, возникновению физических дефектов в подрешетках и решетках минералов, ускоряющих элементарные взаимодействия поверхностного слоя с водой. Происходит сокращение времени достижения цементом марочной прочности и обеспечения более полного использования химической энергии вяжущего.

Активированные бетоны обладают рядом особенностей, которые используются как расчетные характеристики конструкций и обусловлены структурой активированного вяжущего и его контактами с заполнителями бетона. Эти особенности оказывают также существенное влияние и на характер разрушения бетона под нагрузкой, изменяя границы его микротрещинообразования и долговечности. Установленное принципиальное

отличие характера разрушения активированных бетонов заключается в образовании обширной зоны предразрушения и взрывообразном освобождении энергии сжимающих напряжений.

Бетон на активированном вяжущем обладает однородной структурой, что снижает концентрацию напряжений на границе между заполнителем и цементным камнем, поэтому деформирование такого бетона под нагрузкой достаточно долго происходит без микроразрушений [97].

Цель механохимии по Ребиндеру состоит в использовании или предотвращении тех химических реакций, которые вызываются или ускоряются механической активацией.

Часть механической энергии, подведенной к твердому телу во время активации, усваивается им в виде новой поверхности, линейных и точечных дефектов. Известно, что химические свойства кристаллов определяются наличием в них дефектов, их природой и концентрацией.

Механоактивация смеси численно равна суммарному изменению свободной энергии системы под действием механических сил.

Одно из главных положений механоактивации заключается в том, что может быть механоактивация без измельчения, но не может быть измельчения без активации. Отсюда следует, что, во-первых, нельзя разделить измельчение и активацию: любое измельчение есть активация, так как под действием внешних сил увеличивается запас энергии измельчаемого вещества хотя бы за счет увеличения поверхностной энергии; во-вторых, любой измельчающий аппарат является механоактиватором.

Помол в любом аппарате даёт активацию обрабатываемого материала в большей или меньшей степени [84].

Эффект механоактивации компонентов бетонной смеси заключается в переходе пассивной (неактивной) поверхности как вяжущих, так и инертных материалов к химически активному состоянию, которое выражается в повышенной способности к реакциям в ходе последующих технологических операций.

Увеличение удельной поверхности цемента, его реакционной способности (активности) оказывает значительное влияние на формирование структуры бетона, скорости твердения и его прочностные характеристики. Использование активированного цемента позволяет сформировать более плотную и однородную структуру бетона, что позволяет получить резкий прирост однодневной прочности и увеличение ее по истечении 28 суток твердения.

Особенно актуальна механоактивация компонентов в производстве пенобетона, полистиролбетона, когда качество и стабильность характеристик составляющих смеси имеет особенно важное значение

Увеличение активности материалов достигается в результате измельчения, диспергации (помола) в специальных энергонапряженных агрегатах измельчения (мельницах).

Одним из ведущих факторов, влияющих на степень структурной изменённости минералов, является способ разрушения, определяемый типом измельчителя.

Условно можно выделить несколько основных способов измельчения материалов с использованием энергонапряженных агрегатов тонкого помола – измельчение методом раздавливания, истирания и раскалывания (метод свободного удара), а также совокупность перечисленных методов.

Активация вяжущих и инертных составляющих бетонной (растворной) смеси методом свободного удара и последующая виброактивация в турбосмесителе-виброактиваторе позволяет экономить дорогостоящее вяжущее без снижения прочностных характеристик готовых изделий и увеличения их себестоимости, повысить морозостойкость, улучшить сопротивляемость всем видам износа.

Ученые на протяжении нескольких десятилетий исследовали и развивали теорию и практику механохимической активации твердых материалов. Эта область науки и технологии касается проведения твердофазных реакций в измельчительных аппаратах и содержит в себе огромный инновационный потенциал. Твердофазный синтез привлекателен тем, что обеспечивает

сравнительную простоту процесса, возможность проводить реакции при отсутствии растворителей, что важно с экологической точки зрения.

Несмотря на разрушения в кристаллической структуре и дефектность, химический состав при активации не изменяется.

Цемент представляет собой тонкомолотый порошок с высокой удельной поверхностью (1000-6000 см²/г). Это обуславливает интенсивную конденсацию на цементных зернах парообразной влаги и газов из окружающего пространства [128]. Известно, что, несмотря на высокую удельную поверхность цементов, их гранулометрический состав далеко не равномерен и значительная часть зерен (40-50%) имеет размеры более 50-60 мкм.

В процессе роста прочности цементного камня основную роль играет фракция размером 3-30 мкм [30]. Зерна цемента размером 40-60 мкм и более остаются негидратированными, и лишь через полгода толщина слоя цементного камня достигает 15 мкм. Неполнота использования цемента усугубляется трудностями в достижении равномерного распределения воды между отдельными частицами вяжущего, которые вследствие адсорбции и сил молекулярного сцепления агрегируются во флоккулы, препятствующие равномерному смачиванию. Увеличение удельной поверхности считается неэкономичным, поэтому рационально производить активацию вяжущего в процессе приготовления бетонной смеси [29].

С другой стороны, высокие скорости гидратации тонких фракций цемента связаны не только с их высокой удельной поверхностью, но и с наибольшей плотностью дислокаций и концентрацией дефектов на поверхности мелких частиц цемента. С ростом дефектности частиц происходит переход в неравновесное состояние, что приводит к снижению химической устойчивости и интенсификации целого ряда физико-химических процессов, в том числе и гидратационной активности клинкерных минералов. Этот факт объясняется тем, что в результате измельчения клинкера поверхность зерен содержит множество дефектов в виде субмикро- и микротрещин. Разрушение цементных зерен в начале гидратации происходит и развивается на дефектах, а также

сопровождается движением дислокации. Скорость движения дислокации определяется физической и химической природой поверхности минералов клинкера, границами их фаз, содержанием в кристаллах примесных элементов. В свою очередь, рост трещины эквивалентен непрерывному распределению дислокаций в объеме твердой фазы. Клинкерные частицы с дефектами находятся в состоянии более высокой энергии взаимодействия при гидратации, чем совершенные по структуре минералы [81].

К активации вяжущих также приводит повышение температуры и давления, введение специальных добавок, химическое и механическое диспергирование отдельных компонентов и их смесей и др. Скорость большинства гомогенных реакций при повышении температуры на 10 °С увеличивается в 2–4 раза. Введение ПАВ и др. химических добавок способствует образованию дополнительных центров кристаллизации и стимулирует их рост.

Применение химических добавок в строительстве показывает, что наибольший удельный вес принадлежит пластификаторам и суперпластификаторам. Они позволяют значительно снизить водопотребность бетонной смеси (на 20 % и более), а также понизить расход вяжущих и существенно повысить прочностные характеристики бетона, применять при возведении бетонных и железобетонных конструкций литые самоуплотняющиеся и нерасслаивающиеся бетонные смеси. Отрицательным моментом применения таких добавок в бетонах является их синергия с цеменами и существенное повышение себестоимости конечного продукта.

С развитием технологий появляются новые возможности воздействия на структуру и свойства воды, возникает возможность целенаправленного управления процессом структурообразования и свойствами цементных композитов, которые представляют собой сложную иерархическую систему, включающую и наноуровень [99].

Учёными проводятся исследования по модифицированию воды затворения углеродными фуллероидными наночастицами. Предлагаемый способ модифицирования (активации) воды затворения позволяет за счет сокращения

расходов дорогостоящих компонентов (цемента и добавок) понизить стоимость бетона, при этом физико-механические свойства конечного продукта не ухудшаются.

Развиваются исследования по электромагнитным методам активации, направленным на интенсификацию гидратации отдельных клинкерных минералов, регулированию основности гидросиликатов с помощью воздействия переменным или дискретным постоянным электрическим полем определенной частоты.

Электромагнитная активация вяжущих композиций является менее энергоемкой по сравнению с механохимической активацией, что связано с увеличением активности компонентов вяжущих композиций

Интересные результаты получены при активации цементного теста источниками высоких энергий, аэрогидродинамическими излучателями, а также при магнитомеханических, электрогидравлических и термоэлектрических воздействиях на растворы и бетоны [40].

Технология магнитной активации воды затворения разработана относительно давно, однако широкого применения в строительной практике до сих пор не находит. Одной из причин этого является проблема получения стабильного уровня активации воды. Это приводит к изменчивости проявляющихся свойств воды и плохой повторяемости результатов.

Магнитная обработка заключается в пропускании потока воды через магнитное поле. Прочность изделий, изготовленных с применением магнитоактивированной воды, статистически достоверно возрастает. Магнитная обработка воды затворения влияет на процесс твердения: изменяется скорость схватывания и пластическая прочность цементного теста, уменьшаются размеры цементных гранул, активизируется процесс гидратации. Затворение бетонных смесей магнитоактивированной водой интенсифицирует процессы растворения и гидратации цемента в ранние сроки твердения и ускоряет выделение более мелких кристалликов, что приводит к уменьшению пористости, повышению плотности и морозостойкости бетонов.

Среди нереагентных способов активации строительных смесей и их компонентов одним из перспективных является обработка высоковольтными электрическими разрядами.

Следует признать приоритет электроактивации перед магнитной активацией, так как механизм влияния первой хотя бы на феноменологическом уровне поддается логической интерпретации [93].

Изучение механизма воздействия основополагающих факторов высоковольтного электрического разряда на цементно-водные системы и влияние параметров разряда на физические характеристики активированного бетона с целью снижения энергетических затрат показали, что для наличия эффекта активации необходимо соблюсти начальные условия:

$$E_{y\partial} \geq E_{и},$$

$$E_{y\partial} \geq E_{ц},$$

где $E_{y\partial}$ – удельная электрическая энергия, вводимая в объем; $E_{и}$ – энергия, обеспечивающая ионизацию смеси; $E_{ц}$ – энергия, обеспечивающая разрушение кристаллической решетки цементного конгломерата.

Энергия ионизации является результирующим значением, слагаемым из нескольких составляющих, суммарная величина которого достаточна для протекания диссоциативно-ассоциативных явлений в обрабатываемой среде. Наложение на водно-цементные системы постоянного поля большой напряженности E_n приводит к явлениям электролиза воды и электрофореза, то есть движения заряженных частиц в электрическом поле, которое считается возможным при $E > 100$ В/мм. Это способствует вовлечению слоев воды, расположенных за пределами канала электрического разряда, в различные окислительные реакции. Следовательно, первоначальный импульс приводит к существенному изменению ионного состава суспензии и возникновению в воде поляризованных групп.

При обработке цементного раствора электрическими разрядами удельная энергия возрастает и с каждым последующим импульсом действие ударной волны, парогазового пузыря, кавитационных потоков становятся более

существенными, а действие электромагнитного поля уменьшается. Механическое диспергирование цемента приводит к увеличению его удельной поверхности, морфологической однородности, увеличению плотности и прочности бетона.

Таким образом, поочередное выполнение первого или второго условия образует два этапа процесса активации. На первом этапе обработки происходит активация водоцементных систем путем ионизации, а на втором этапе наблюдается диспергирование цементного раствора.

В результате электромоноимпульсной активации вода затворения, цементный раствор становятся химически активными, приобретая состояние ионного раствора, и могут быть использованы в качестве ускорителя твердения бетонов. Выбранный режим обработки, близкий к критическому, способствует повышению концентрационного водного раствора. В результате электрофизической обработки выгодно изменяются реологические свойства строительных смесей и повышаются прочностные характеристики цементного камня. Системный анализ структуры дает реальную картину изменения плотности и пористости активированных бетонов. В результате активных процессов гидратации количество и объем пор сокращается. Цементный камень имеет более однородный морфологический состав, в котором преобладают частицы с более мелким размером [32].

В последнее время наряду с другими направлениями проявляется интерес к возможности проведения технологических процессов, требующих термической активации, в условиях микроволнового (диэлектрического) нагрева. Эффект диэлектрического нагрева в основном заключается в поглощении материалом энергии электромагнитных полей микроволнового (ВЧ или СВЧ) диапазона и превращении этой энергии в тепловую. Тепловая мощность, выделяемая материалом, зависит от его диэлектрических характеристик и параметров поля и обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с другими способами термической активации: высокую скорость технологического процесса, отсутствие теплоносителей, динамичное регулирование температурного

режима, избирательную активацию отдельных компонентов в композиционных системах и т.д. [26].

Активационные воздействия на цементное тесто оказывает ультразвуковая обработка. Она вызывает эффект кавитации, диспергирование твердых частиц, микротрещины в кристаллах, что способствует растворению цементных частиц и их более полной гидратации. В отличие от высокочастотного вибрирования при ультразвуковом воздействии относительный прирост прочности возрастает с увеличением водоцементного отношения. Под влиянием волнового давления, возникающего в акустическом поле, формируется плотная и прочная кристаллогидратная структура цементного камня.

Интенсификация процесса упрочнения бетона достигается комплексным воздействием акустического поля с частотой 10-16 кГц и повышенной температуры. Цементное тесто можно предварительно обрабатывать в аэрогидродинамическом активаторе с последующим перемешиванием с заполнителями и разогревом до укладки при 60-65°C. Термоакустическая активация бетонной смеси возможна также при перемешивании в разогретом состоянии в смесителях с акустическими излучателями. Сочетание активации с предварительным разогревом позволяет примерно в 1,5 раза увеличить 28-суточную прочность бетона [40].

Общими недостатками всех физических методов активации являются: трудоёмкость нахождения количественных параметров, характеризующих степень активации водной среды в производственных условиях; потребность в дооснащении технологических линий специальным оборудованием для активации; необходимость в доработке, а в некоторых случаях переработке технической нормативной документации и технологических регламентов и пр.

1.3. Свойства цементных композитов. Зависимость от наполнителей, гипер-, суперпластификаторов, методов активации

Основными характеристиками, дающими представление о технологических свойствах смесей на основе вяжущих цементных композиций, являются подвижность, удобоукладываемость, сохраняемость, водопотребность, расслаиваемость и водоотделение. В настоящее время накоплен значительный опыт применения различных добавок для повышения прочности, морозостойкости, водонепроницаемости, коррозионной стойкости бетона.

Подвижность и водопотребность. Большинство научных трудов, посвященных использованию суперпластификаторов в технологии бетона, говорит об их сильном разжижающем действии. Получаемый эффект особенно проявляется в подвижных смесях, в которых объем воды в пространстве между частицами цемента сравнительно велик. В жестких смесях с низким водоцементным отношением основной объем воды зафиксирован на поверхности частиц цемента и новообразований. Именно поэтому высвобождение воды незначительно увеличивает объем дисперсной среды, и, следовательно, не полностью устраняются силы сцепления между частицами, а также отсутствует заметный разжижающий эффект. Это проявляется в меньшей эффективности действия суперпластификатора в жестких смесях. Однако даже в таких условиях использование суперпластификатора оказывает определенный эффект. Так, по данным японских специалистов, использование их в жестких смесях применительно к немедленно распалубливаемым блокам позволило снизить время виброуплотнения, расход воды на $5-20 \text{ кг/м}^3$ и соответственно повышение прочности.

Пластифицирующая способность суперпластификаторов, а также закономерность потери пластичности смеси с ним во времени сильно зависят от состава композитов и качества наполнителей. Эффект повышается с возрастанием их исходной подвижности и повышением дозировки

суперпластификатора. Удобоукладываемость смеси, модифицированной суперпластификаторами, улучшается с увеличением расхода цемента и воды, т.е. объема цементного теста в смеси. Это совпадает с существующим мнением о том, что подвижность бетонной смеси находится в прямой зависимости от объема и текучести цементного теста.

Снижение водосодержания при введении разжижителя в количестве 0,2-1% по массе цемента линейно зависит от дозировки разжижителя. При 1%-ном содержании суперпластификатора водопотребность в равноподвижных смесях может быть понижена в зависимости от расхода цемента на 25-30%. При дозировках, превышающих 1%, такой характер зависимости водопотребности от количества СП, по-видимому, меняется, и максимальное понижение В/Ц немного может превысить 30%. При дозировках суперпластификатора, превышающих «порог эффективности» (т.е. в диапазоне 0,9-1,5%), вязкость цементного теста практически не меняется.

Добавление до 1,5% суперпластификатора в цементное тесто понижает его вязкость в 100 раз, дальнейшее повышение дозировки не приводит к понижению вязкости цементных систем. Понижение расхода воды приводит к повышению прочностных характеристик бетонов, а в некоторых случаях - к возможности получения высокопрочных бетонов. Создаётся возможность для повышения подвижности смеси с некоторым снижением В/Ц. Это благоприятно сказывается на долговечности бетона.

Важным технологическим свойством бетонных смесей является длительность сохранения подвижности, достигнутой за счет использования суперпластификатора. Вопрос потери подвижности литых бетонных смесей, изготовленных с суперпластификатором, занимает важное место в технологии производства бетонных работ и при изготовлении сборных железобетонных конструкций. Кинетика изменения во времени реологических свойств литых бетонных смесей с суперпластификаторами та же, что и для обычных литых смесей.

Смеси одинаковой подвижности с суперпластификаторами на основе нафталинфор-мальдегидных соединений загустевают быстрее, чем на основе модифицированных лигносульфонатов и полиоксикарбоновых кислот. Потеря подвижности объясняется, в первую очередь, влиянием В/Ц на гидратацию и начало структурообразования. С сокращением водоцементного отношения интенсифицируется гидратация, понижается длительность пластичного состояния цементного теста и бетонной смеси. Изменение температуры окружающей среды оказывает определенное воздействие на кинетику структурообразования цементных систем, модифицированных суперпластификаторами. Если при температуре 20°C введение С-3 вызывает задержку начала периода упрочнения структуры цементного теста, то при температурах 50° и 70°C различия в кинетике роста пластической прочности незначительны. В то же время понижение температуры выдерживания цементного теста приводит к значительному увеличению индукционного периода структурообразования цементного теста.

При пониженном водоцементном отношении структурообразование происходит с заполнением новообразованиями меньшего объема, чем при повышенных количествах воды в исходной цементно-водной системе, соответственно подвижность бетонной смеси при низких В/Ц падает быстрее, чем при высоких. Регулируя величину В/Ц, а также время введения суперпластификатора, можно существенно влиять на кинетику структурообразования цементного камня. Таким образом, понижение количества воды затворения позволяет сократить период начала упрочнения структуры цементного теста, а введение суперпластификатора после затворения цемента водой повышает индукционный период структурообразования и длительность пластификации таким образом, что это оказывается равноценным увеличению дозировки суперпластификатора.

Уменьшение индукционного периода цементного теста с суперпластификатором при снижении водоцементного отношения позволяет успешно производить бетонные работы в условиях понижения положительных

температур, а введение суперпластификатора после затворения цемента водой, наоборот, даёт возможность удлинить "сохраняемость" бетонной смеси, что крайне важно при производстве бетонных работ в жаркое время года.

Порядок введения суперпластификатора существенно оказывает влияние как на продолжительность сохранения подвижности смеси, так и на темпы набора прочности бетона в раннем возрасте. Предпочтительно введение суперпластификатора в ранее перемешанную бетонную смесь, так как при введении его с водой затворения он адсорбируется, в основном, на поверхности C_3A и сокращается его содержание в жидкой фазе, необходимое для последующей адсорбции на поверхности силикатных минералов. Если цемент предварительно смачивается водой в течение нескольких минут, часть гипса и C_3A успевает прогидратироваться и покрыть поверхность минерала слоем гидросульфоалюминатов. Потому при введении суперпластификатора в предварительно перемешанную бетонную смесь значительно уменьшается количество C_3A и гипса, способных адсорбировать суперпластификатор, и большее количество последнего высвобождается для пластификации бетонной смеси. Для повышения величины и продолжительности пластификации суперпластификатор следует вводить после предварительного (достаточно 2-х минутного) перемешивания бетонной смеси. Такой способ даёт возможность получить существенную экономию суперпластификатора по сравнению с введением его с водой затворения для получения смесей и бетонов с одинаковыми характеристиками.

Продолжительность действия суперпластификатора увеличивается также и при порционном его введении в бетонную смесь. Эффективность порционного введения суперпластификатора для получения смесей высокоподвижной консистенции представляется возможным объяснить с позиции необходимости поддержания в жидкой фазе гидратирующегося цемента некоторого избыточного количества суперпластификатора. Количество и интервалы введения суперпластификатора зависят от вида цемента, состава бетона и его В/Ц, и в среднем составляют 10-20 мин. При этом достигается

возможность сохранения высокой подвижности литого бетона при температуре воздуха 35°C. Вместе с тем многократное введение суперпластификатора для восстановления подвижности может привести к ухудшению поровой структуры и снижению морозостойкости бетона.

Для увеличения сохраняемости бетонной смеси в ряде случаев эффективно применение гранулированного нафталинформальдегидного суперпластификатора, который растворяется с заданной скоростью в жидкой фазе смеси. Как показали исследования, добавление гранул диаметром 2,5-5 мм в количестве 0,3% в бетон перед его укладкой дало возможность сохранять осадку конуса до 90 мин на уровне подвижности бетонной смеси после пластификации ($O_k = 18\text{см}$). При этом осадка конуса пластифицированного обычным методом состава снизилась до 10 см через 60 мин.

Эффективность действия суперпластификатора в бетонных смесях повышается с увеличением объема цементного теста и при замене гранитного щебня известняковым. Сокращение водопотребности бетонной смеси находится в линейной зависимости от количества суперпластификатора. Оптимальные дозировки суперпластификатора определяют "порог эффективности", и выше которого вязкость цементного теста и пластичности смеси меняются несущественно [48].

Водоотделение и расслаиваемость. Основная задача, которую приходится решать при приготовлении высокоподвижных бетонных смесей, - обеспечение нераслаиваемости смесей как свойства, которое оказывает значительное влияние на технологию и организацию работ. Бетонная смесь является многокомпонентной системой, в которой, начиная с момента ее приготовления до схватывания цемента, обычно происходят процессы седиментации, обусловленные различной плотностью компонентов. В ходе этих процессов имеет место выжимание воды – водоотделение. Его величина зависит от степени седиментационного уплотнения, которое определяется размером ячеек в каркасе уплотненной структуры.

Смеси с суперпластификатором по сравнению с равноподвижными не пластифицированными смесями характеризуются большей связностью и меньшим водоотделением. Это обуславливается меньшей водопотребностью пластифицированных смесей, которая зависит от дозировки разжижителя и расхода цемента. Однако, в случае применения суперпластификаторов в высокоподвижных и литых бетонных смесях особое внимание должно уделяться подбору состава бетона. Причиной этого является возможная склонность таких смесей к расслоению, особенно, если применено избыточное уплотнение [48].

Долговечность бетонов, модифицированных суперпластификаторами. Использование суперпластификатора в целях получения более прочных бетонов за счет снижения количества воды затворения, даёт возможности создания не только высокопрочных, но и более долговечных бетонов.

В процессе эксплуатации бетон может подвергаться различным видам воздействия окружающей среды, но в основном – действию замораживания и оттаивания, повышенных напоров воды, а также действию агрессивных сред.

В ряде работ отмечается значительное увеличение (особенно при снижении водоцементного отношения) газо-, водонепроницаемости бетонов с суперпластификатором, их морозостойкости и стойкости против солей – антиобледенителей, а также износостойкости.

Добавление в смесь суперпластификаторов даёт возможность обеспечить существенный рост плотности и прочности бетона, но не обеспечивает значительного повышения его морозостойкости. Вместе с тем введение в состав воздухововлекающей добавки резко увеличивает морозостойкость бетона - до 500 циклов попеременного замораживания и оттаивания и более. Наиболее эффективными для обеспечения высокой прочности и морозостойкости является добавление в бетонную смесь на шлакопортландцементе С-3 совместно с воздухововлекающей добавкой типа НЧК.

Как известно, основным фактором, определяющим водонепроницаемость бетона, является состав смеси, в частности В/Ц и расход цемента. Возможность

сокращения водоцементного отношения при добавлении суперпластификатора в состав бетонной смеси позволяет снизить водоотделение и седиментационные процессы, уплотнить капиллярно-пористую структуру цементного камня и увеличить водонепроницаемость бетона. При повышении подвижности смеси и неизменном составе бетона его водонепроницаемость не возрастает.

От структуры и проницаемости бетона зависит величина фильтрации воды в капиллярах и стойкость бетона. Изучение коррозионных процессов бетонов нормального твердения и пропаривания показало, что введение суперпластификатора не уменьшает стойкости, а при сокращении В/Ц значительно ее увеличивает.

Влияние суперпластификатора на морозостокость и водонепроницаемость заключается в изменении капиллярно-пористой структуры цементного камня в бетоне, которая, как известно, зависит от состава бетонной смеси. С сокращением водоцементного отношения она уплотняется, становится менее проницаемой, а при неизменном В/Ц почти не изменяется. Поэтому при использовании суперпластификаторов, снижающих водопотребность бетонной смеси, стойкость бетонов может значительно увеличиваться, а при введении суперпластификаторов в бетонные смеси без изменения состава смесей указанные свойства бетона практически не меняются [48].

В композиции с добавками суперпластификаторов оказались особенно эффективны высокодисперсные кремнеземистые порошки – микрокремнеземы (МК). Как показали работы исследования П. Г. Комохова, формирование структур цементных систем с МК зависит как от физических, так и химических факторов. Ультрадисперсные частицы МК заполняют пространство между сравнительно грубодисперсными частицами цемента и образуют многочисленные коагуляционные контакты. При этом за счет увеличения объема адсорбционно-связанной воды уменьшается объем свободной воды, повышаются связность и тиксотропность смесей. Взаимодействие МК с гидроксидом кальция способствует увеличению в составе цементного камня наиболее прочных и устойчивых низкоосновных гидросиликатов кальция. В

бетонах происходит существенное увеличение объема гелевых пор и уменьшается объем капиллярных пор. Модифицирование бетонов комплексами, содержащими МК и СП, позволило получать на обычном портландцементе при умеренном его расходе (500 - 550 кг/м³) и гранитном щебне бетоны с прочностью 80-120 МПа, проницаемостью W16-W20 и высокой коррозионной стойкостью. Для достижения высокой морозостойкости (до F1000) в бетоны дополнительно вводят газообразующую или воздухововлекающую добавку.

Кроме добавок, в технологии бетона применяются различные химико-технологические приемы, позволяющие интенсифицировать производство железобетонных изделий и конструкций. К ним относятся тепловая обработка при атмосферном и повышенном давлении, предварительный паро- и электроразогрев смесей, нагрев бетона токами СВЧ, электромагнитная обработка воды затворения, ультразвуковая активация цемента и др. Наибольшее распространение в технологии сборного железобетона из всех перечисленных методов получили тепловая обработка и применение химических добавок в бетон.

Современный уровень технологии позволяет представить бетоны будущего, концепцию которых, можно изложить следующим образом:

а) высокие физико-технические характеристики бетонов: класс по прочности В40...В80, низкая проницаемость для воды (эквивалентная маркам W12...W20) и газов, низкая усадка и ползучесть, повышенная стойкость к коррозии и долговечность, т.е. характеристики, сочетание которых или преобладание одной из которых обеспечивает высокую надежность конструкций в зависимости от условий эксплуатации;

б) доступная технология производства бетонных смесей и бетонов с вышеуказанными характеристиками, основанная на применении традиционных материалов и сложившейся производственной базы [60,149].

Такой подход представляется обоснованным. С одной стороны, бетон должен обладать достаточным потенциалом, чтобы воспринимать

повышенные физико-механические нагрузки при эксплуатации конструкций в различных, в том числе агрессивных средах. С другой стороны, бетон должен сохранить все преимущества, сделавшие его основным конструкционным материалом строительства, т.е. приготавливаться, в основном, из местных ресурсов, в непосредственной близости от стройплощадок с небольшими трудозатратами как при производстве смесей, так и при бетонировании конструкций.

Основным путем реализации концепции бетонов нового поколения по мнению Каприелова С.С является модифицирование бетонов с использованием более совершенных и технологичных материалов. Это могут быть смесевые композиции из традиционных добавок в новых отпускных формах или специально синтезированные органические продукты.

Примером смесевой композиции, отличающейся высокой технологичностью и технической эффективностью, являются органо-минеральные материалы – комплексные модификаторы серии МБ-01, МБ-30С и МБ-50С, производимые в России. Минеральная часть модификаторов состоит из микрокремнезема (МБ-01) или смеси микрокремнезема с золой уноса (МБ-30С и МБ-50С), а органическая включает суперпластификатор на основе НФ и фосфоорганический комплексон. Это порошкообразные материалы насыпной плотностью 750-800 кг/м³, состоящие из гранул размером до 100 мкм. Каждая гранула представляет собой агрегат из ультрадисперсных частиц МК или золы, покрытых затвердевшей адсорбционной пленкой из молекул суперпластификатора и комплексона.

Действие органо-минеральных модификаторов на цементные системы состоит в том, что при затворении водой и перемешивании компонентов бетонной смеси происходит дезагрегация гранул, которой также способствует растворение затвердевшей адсорбционной пленки (прослойки) из суперпластификатора разделяющей частицы МК или золы уноса. В дальнейшем в цементной системе происходят процессы, характерные для

систем с содержащими диоксид кремния дисперсными материалами и суперпластификаторами.

Сочетание суперпластификатора, пластифицирующего цементную систему по электростатическому механизму, и комплексона, воздействующего на систему по стерическому механизму, как было отмечено выше, придает композиции повышенную эффективность. Это проявляется в пониженном расходе суперпластификатора по сравнению с цементными системами аналогичной консистенции, изготовленными с отдельным введением всех ингредиентов модификатора, а также в длительном сохранении первоначальной консистенции бетонных смесей по сравнению с такими же аналогами [60].

Благодаря этим свойствам комплексные органо-минеральные модификаторы представляются одним из эффективных средств успешной реализации концепции бетонов с высокими эксплуатационными свойствами [54].

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.

1.4. Цель и задачи исследования

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

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы, применяемые при исследовании свойств материалов и ингредиентов их образующих

Вязущим 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 роли 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 . Использование микрокремнезёма позволяет получать бетоны с высокими эксплуатационными характеристиками. 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 гель-методом из природного диатомита Атемарского месторождения. Кроме того использовался комплексный модификатор бетона МБ 10-01 по ТУ 5743-02595332-96 «Модификатор бетона марки МБ-01. Технические условия».

По фракционному составу микрокремнезем уплотнённый МКУ-85 состоит из мельчайших конгломератов пылинок со следующим диаметром:

$< 0,5$ мм – 90,3%; $0,5-1,6$ мм – 1,6%; $1,6-5$ мм – 8,1%; > 5 мм – 0%.

Массовая доля диоксида кремния SiO_2 не менее 85%.

Насыпная плотность от 400 до 600 кг/м³.

По результатам исследований российскими и зарубежными фирмами химический состав микрокремнезема следующий:

SiO_2 : 86-92%; Al_2O_3 : 0,6-0,8%; Fe_2O_3 : 0,4-0,7%; CaO : 0,4–0,9%; MgO : 0,8–1,0%; Na_2O : 0,6–0,8%; K_2O : 1,2-1,4%; C : 0,9-1,2%; S : 0,2-0,3%.

Физико-химические показатели Аэросила А-300 по ТУ У 24.1-05540209-003:2010 приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Физико-химические показатели Аэросила А-300

Наименование показателя	Результаты анализа
Массовая доля влаги, (2 час. при 105°C), %, не более	0,6
Насыпная плотность, г/дм ³	41
Массовая доля диоксида кремния в пересчете на прокаленное вещество, %, не менее	99,9
Массовая доля оксида железа, %, не более	0,002
Массовая доля оксида алюминия, %, не более	0,05
Массовая доля диоксида титана, %, не более	0,01
Массовая доля крупных частиц (грита), %, не более	0,04
Удельная поверхность, м ² /г	327

Физико-химические показатели белой сажи БС-100 производства ОАО «Сода» по ГОСТ 18307-78 приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Физико-химические показатели БС-100

Наименование показателя	Результаты анализа
Внешний вид	Порошок и непрочные комочки белого цвета
Массовая доля двуоксида кремния, %, не менее	86
Массовая доля влаги, %, не более	6,5
Массовая доля железа в пересчете на окись железа, %, не более	0,15
Массовая доля алюминия в пересчете на окись алюминия, %, не более	0,15
Массовая доля хлоридов (СГ), %, не более	1,0
Массовая доля кальция и магния в пересчете на окись кальция, %, не более	0,8
Насыпная плотность, г/дм ³	170 – 220
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /г	100 ± 20

Физико-химические показатели комплексного модификатора бетона МБ 10-01 по ТУ 5743-02595332-96 приведены в таблице 2.3.

Физико-химические показатели МБ 10-01

Наименование показателя	Результаты анализа
Внешний вид	Порошкообразный материал серого цвета
Массовая доля воды, %, не более	3
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂) в пересчете на сухое вещество, %, не менее	76
Массовая доля пластификатора С-3 в пересчете на сухое вещество, %	10,0 (±0,5)
Показатели активности: - увеличение пластичности, %, не менее	80
- увеличение прочности, %, не менее	20
Насыпная плотность, кг/м ³	750±50
Средний размер гранул, мм, не более	0,5

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».

Высокотехнологичные супер- и гиперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров обладают высоким пластифицирующим и водоредуцирующим (до 40%) эффектом, повышают прочность и долговечность бетона, снижают усадку и ползучесть, придают повышенную морозостойкость и коррозионную стойкость.

Физико-химические характеристики поликарбоксилатных суперпластификаторов указаны в таблице 2.4.

Наиболее широко в качестве магнитных наполнителей используют керамические магнитные порошковые материалы, называемые ферромагнетиками. Основным продуктом для получения мягких и жестких ферромагнетиков является оксид железа Fe₂O₃. Другими компонентами, входящими в состав ферромагнетиков являются оксиды или карбонаты цинка,

марганца, бария, стронция, свинца и других металлов, определяющие жесткость ферромагнетиков.

Таблица 2.4

Физико-химические характеристики поликарбоксилатных суперпластификаторов

Характеристики	Название суперпластификатора				
	Хидетал-ГП-9γ	Sika 20 HE	Sika 25 RU	Sika 5 New	Sika 5 New ST
Внешний вид	Мутноватая жидкость жёлтоватого цвета	Мутная жидкость светло-жёлтого цвета	бесцветная жидкость	бесцветная жидкость	Мутная жидкость с тёмным оттенком
Плотность, кг/дм ³	1,4±0,05	1,07-1,09	1,07-1,085	1,07-1,09	1,04-1,14
Показатель pH, ед	Не менее 3,3	4,0-6,0	4,0-6,0	4,0-6,0	4,5-5,5

Ферромагнетики – это вещества, каждый микробъем которых самопроизвольно намагничен до насыщения благодаря упорядоченной (параллельной) ориентировке в них магнитных моментов атомов или ионов; однако в целом кристаллы ферромагнетиков, если они не помещались во внешнее магнитное поле, как правило, не имеют собственного магнитного момента вследствие взаимной компенсации векторов намагниченности микробъемов внутри кристалла.

Ферромагнетики обладают исключительно большими положительными значениями магнитной восприимчивости, достигающими до сотен тысяч и миллионов, и сложной нелинейной зависимостью ее от температуры, и внешнего поля. Другими словами, характерной особенностью ферромагнетиков является способность сильно намагничиваться уже при обычных температурах в слабых полях.

К "классическим" ферромагнетикам относятся железо, никель, кобальт, их соединения и сплавы. Ферромагнетиками также являются ряд редкоземельных металлов, а именно: гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий и тулий.

Ферромагнетики обладают рядом особенностей:

- высокая магнитная восприимчивость, которая не линейно зависит от напряженности внешнего поля (H) и температуры (T);
- способность намагничивания до насыщения (b) в сравнительно слабых полях;
- проявление эффекта остаточной намагниченности или гистерезиса;
- ослабевание эффекта ферромагнетизма с увеличением температуры вследствие разупорядочивающего действия температурного фактора и его полное исчезновение при некоторой температуре, называемой точкой Кюри;
- эффект магнитострикции, выражающийся в том, что при переходе из пара в ферромагнитное состояние (и обратно) меняется объем тела (причем изменения объема может быть и положительным ($V > 0$) и отрицательным ($V < 0$), а также в том, что в ходе намагничивания ферромагнетика при температуре меньше точки Кюри изменяются его линейные размеры (объемными изменениями при этом пренебрегают).

Физико-магнитные свойства ферромагнетиков приведены в таблице 2.5.

В настоящее время нет исчерпывающей теории ферромагнетизма, однако установлено, что причины возникновения порядка в ориентировке атомных магнитных моментов отдельных металлов и сплавов связаны с особенностями их электронной структуры и имеют электростатическое происхождение. Принято, что ферромагнетизм является результатом обменного взаимодействия электронов соседних атомов, которое можно понимать так, что электрон данного атома может временно находиться вблизи ядра соседнего, причем минимум электростатической энергии взаимодействия атомных магнитных моментов соответствует параллельному расположению спинов электронов.

Таблица 2.5

Физико-магнитные свойства ферромагнетиков

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Металл	Плотность ρ , Мг*Мг*Мг ⁻³	Температура плавления, °С	Удельная теплоемкость C_p , Дж*кг ⁻¹ *К ⁻¹	Удельная теплопроводность λ , Вт*м ⁻¹ , Р ⁻¹	Температурный коэффициент линейного расширения, КВ*10 ⁶ , К ⁻¹	Число Бриллюэля	Модуль упругости Ед, МПа	Удельное сопротивление ρ , мк Ом*м.	Темпер. Коэф. Удельн. Сопрот., Кр*10 ³ , К ⁻¹	Работа выхода А, эВ	Абсолютная удельн. Термо Э.Д.С. Sабс., мкВ*К	Критич. Темпер. Перехода в сверх проводящ. состояние Тк,К	Магнитные свойства
Гадоний	7,89	1310	-	8,8	9,7	-	56,2	1,40	1,8	3,07	-	-	Ф18
Железо	7,87	1540	453	73,3	10,7	50	211	0,097	6,25	4,31	16,6	-	Ф769
Кобальт	8,85	1500	445	69,5	13,5	102	209	0,064	6,0	4,41	-20,1	-	Ф1120
Никель	8,96	1453	440	75,5	13,2	68	196	0,068	6,7	4,50	-19,3	-	Ф358

В нашем эксперименте в качестве магнитного наполнителя были использованы пиритные огарки. Пиритные огарки являются многотоннажными отходами химической промышленности при превращении пирита в H_2SO_4 . По минералогическому составу пиритные огарки являются смесью окислов железа с серным колчеданом, который не прореагировал, и окислами иных материалов. Их гранулометрический состав отличается высокой дисперсностью. У большего количества зёрен пиритных огарков (более 90%), размерность не превышает 0,14 мм.

2.2. Исследование частиц дисперсного микрокремнезёма, полученного из диатомита Атемарского месторождения

Частицы дисперсного микрокремнезема из Атемарского диатомита получали путем выделения кремниевой кислоты из коллоидно-растворенного состояния в осадок [109]. Для этого диатомитовую породу сплавляли со щелочными плавнями ($K_2CO_3 - Na_2CO_3$) в муфельной печи при температуре $800^\circ C$. Полученный таким образом сплав выщелачивали водой и разбавленным раствором соляной кислоты. Образовавшийся тонкодисперсный порошок белого цвета подвергся комплексному исследованию с целью определения его теплофизических и структурных характеристик. Анализ элементного состава (в пересчете на оксиды) полученного микрокремнезема показал, что он состоит, в основном, из диоксида кремния (в процентном отношении): $SiO_2 - 97,82$; $Fe_2O_3 - 0,16$; $Al_2O_3 - 0,46$; $TiO_2 - 0,31$; $K_2O - 0,50$; прочие – 0,75.

Исследование структуры осажденного микрокремнезема проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-6 (CuK_α - излучение) в интервале углов дифракции $2\theta 20...90^\circ$ [35, 134]. Дифрактограмма имеет типичный для аморфного материала вид – наблюдается широкое диффузное гало в интервале углов $20...40^\circ$, что характерно для дисперсных

материалов, в которых отсутствует дальний порядок в расположении составляющих их структурных единиц [146].

ИК – спектры поглощения микрокремнезема выделенного из Атемарского диатомита получены на Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-02» в диапазоне волновых чисел 450...4000 см^{-1} . Вид спектра соответствует аморфному кремнезему: кроме линий, соответствующим колебаниям Si–O связей, присутствует широкая полоса поглощения в области волновых чисел 3300...3600 см^{-1} и более узкая полоса в пределах 1630...1640 см^{-1} , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды. Достаточно широкая полоса поглощения $\sim 950 \text{ см}^{-1}$ характеризует либрационные колебания молекул воды. Всё это указывает на то, что частицы исследуемого микрокремнезема имеют поверхность с развитым поровым пространством, что и определяет многие свойства данной дисперсной системы.

Гранулометрический анализ порошка микрокремнезема показал, что он представляет собой полидисперсную систему, состоит из частиц, крупность которых лежит в двух интервалах – 330...450 нм и 2...640 мкм, причем на первый интервал приходится около 17% их общего числа, а 75 % частиц микрометрового масштаба имеют крупность 7...300 мкм.

Для исследования процессов, происходящих при нагревании дисперсного микрокремнезема, воспользовались данными термогравиметрического анализа [136, 161], проведенного в интервале температур 25...1200 °С. Скорость увеличения температуры составляла 10 °С/мин. При нагревании аморфного микрокремнезема происходит потеря массы образца в три этапа. На первом, в интервале температур 66,9...165,2 °С теряется 21,5% исходной массы – происходит интенсивное удаление адсорбированной воды, содержащейся в материале в силу особенностей его синтеза [145]. Пик этого эндотермического процесса приходится на 120,5 °С, а его высота достигает 2,9°С. Второй, менее выраженный, экзотермический пик наблюдается на 315,7 °С, его высота – 0,7 °С, а интервал эффекта приходится на 248,6...406,0 °С. Образец при этом теряет

еще 5,7 % массы. Третий этап нагрева в интервале температур 420,5...494,0 °С приводит к потере еще 1,7 % массы, что связано, по-видимому, как и на втором этапе, со структурными перестройками полиморфных модификаций диоксида кремния. Таким образом, при нагревании дисперсного микрокремнезема до температур выше 500 °С теряется около 31 % его исходной массы, в основном, за счет удаления адсорбированных молекул воды. Следовательно, для дегидратации данного порошка необходимо его прокаливание при температурах 400...600 °С. Аналогичные результаты термогравиметрического анализа получены и для порошков синтетических опалов [104], для которых также характерна структурная модификация в процессе термообработки.

Известно, что теплопроводность дисперсных систем определяется многими факторами: теплопроводностью твердого каркаса, конвекцией газа в поровом пространстве и его давлением, излучением, пористостью каркаса и отдельных частиц [138, 43, 124, 3, 33].

На рис. 2.1 представлены графики зависимости теплопроводности от плотности засыпки порошков природного диатомита Атемарского месторождения (кривая 1), микрокремнезема, полученного из этого диатомита методом, описанным в работе [145] (кривая 2) и микрокремнезема, прокаленного при температуре 500 °С в течение 2 часов (кривая 3). В области значений плотности засыпки 200...340 кг/м³ для всех дисперсных порошков наблюдается практически линейное увеличение эффективной теплопроводности, что, видимо, связано с уменьшением их пористости и, как следствие – увеличением кондуктивной составляющей теплопроводности. Минимальные значения эффективной теплопроводности в указанном диапазоне изменений плотности имеет дисперсный микрокремнезем, прокаленный при 500 °С. Это, вероятно, связано с удалением адсорбированных молекул воды с поверхности частиц кремнезема, а также из макро- и мезопор.

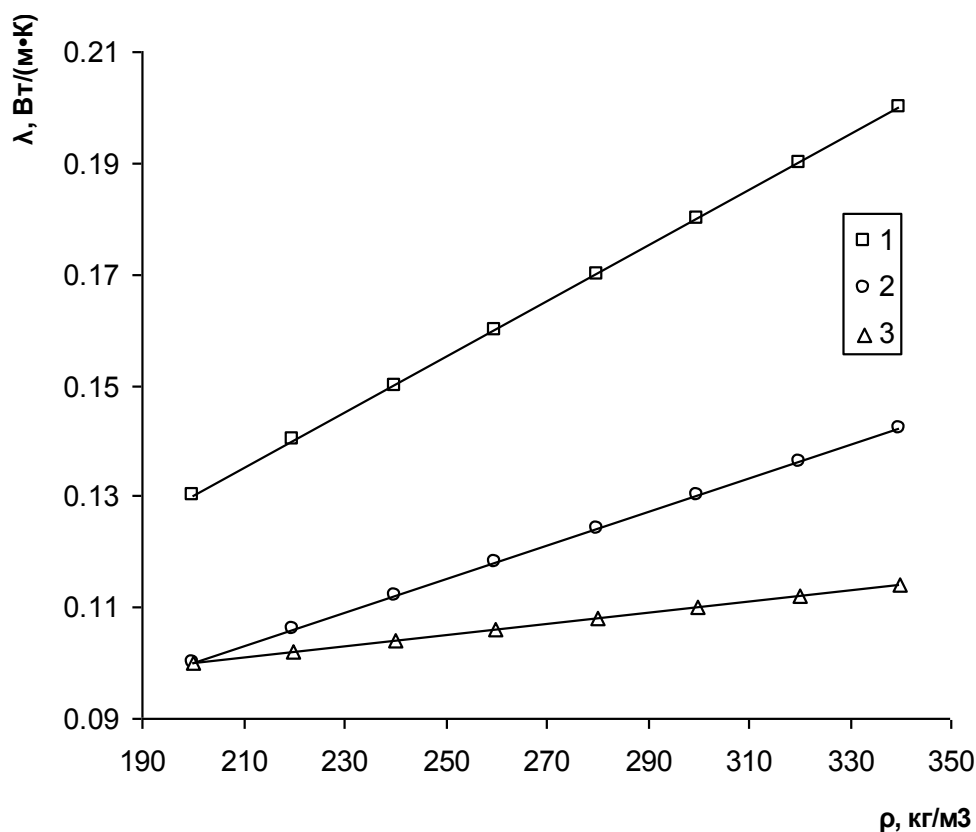


Рис.2.1. Зависимость теплопроводности от плотности засыпки для диатомита Атемарского месторождения (кривая 1), микрокремнезема (кривая 2) и термообработанного микрокремнезема (кривая 3)

Исследование тонкой структуры поверхности частиц микрокремнезема проведено методом электронной микроскопии [140] при увеличении 24000х. На микрофотографии (рис. 2.2) отчетливо видно, что поверхность частицы покрыты порами различных размеров и формы микро- и нанометрового масштабов. Кроме того, наблюдаются протяженные, извилистые углубления, имеющие складчатую структуру, а также агломераты частиц аморфного кремнезема в виде диффузных шароподобных образований.

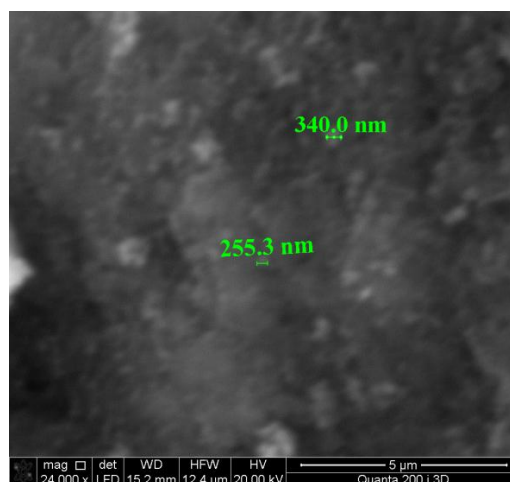


Рис. 2.2. Микрофотография частицы аморфного микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения

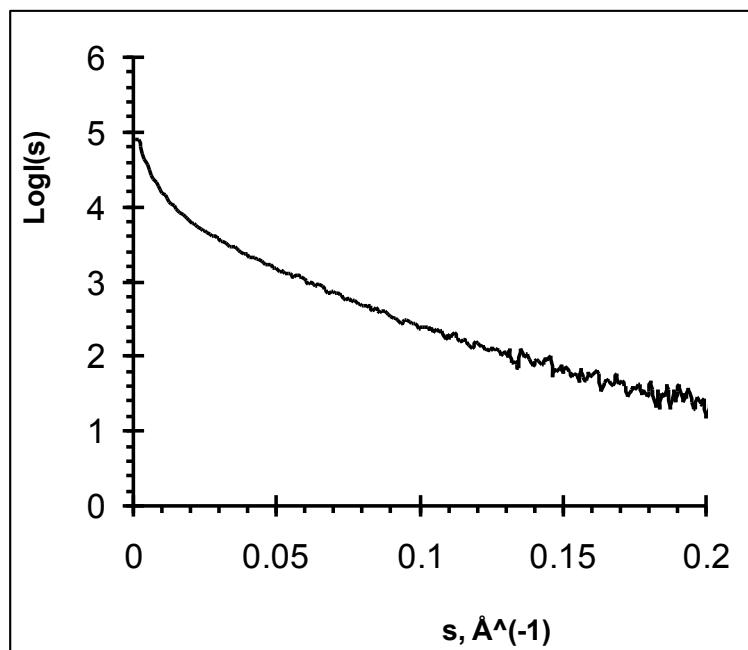


Рис. 2.3. Экспериментальная кривая МУРР

Структурные неоднородности частиц микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения исследовались методом малоуглового рентгеновского рассеяния [77,155,156]. Индикатриса рассеяния рентгеновских лучей имеет вид плавно спадающей кривой, что характерно для системы неоднородностей с разными линейными размерами: зная интервал

регистрируемых значений векторов рассеяния можно оценить их масштаб – 2...60 нм. Высокие значения интенсивности рассеяния объясняются резким контрастом, вызванным большой разницей между плотностью частиц микрокремнезема и порами, которые и следует, в данном случае, считать рассеивающими неоднородностями. Рис. 2.3 демонстрирует поведение индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния структурными неоднородностями аморфного микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения.

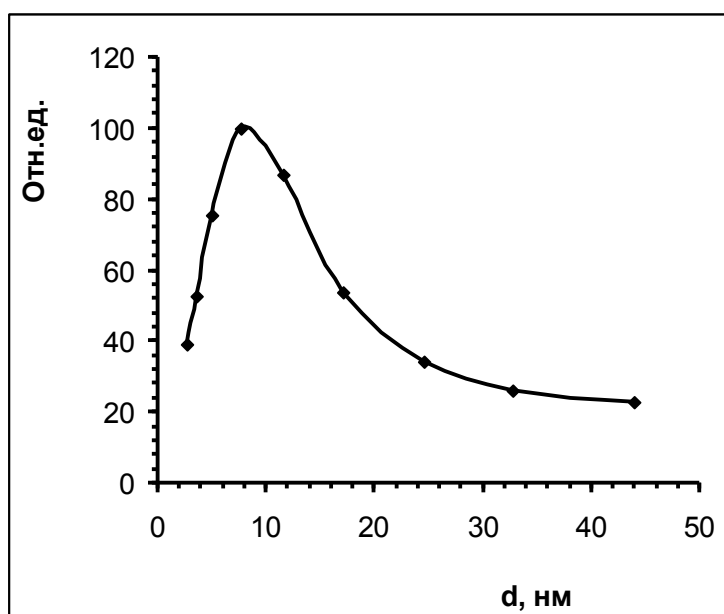


Рис. 2.4. Функция распределения по размерам рассеивающих неоднородностей (пор) частиц микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения

Радиусы инерции рассеивающих неоднородностей (пор) и их линейные размеры определялись методом Гинье [141]. Так как поры (и их кластеры) имеют разные линейные масштабы, построили приближенную функцию распределения по размерам с использованием метода Китайгородского [77, 85] (рис.2.4). Максимум этой функции приходится на значение $d \sim 8$ нм, среднее

значение наблюдаемых неоднородностей составляет ~ 12 нм, разброс линейных размеров, оцениваемый на полувысоте кривой распределения – 3...18 нм.

Характерной особенностью кривой распределения пор по размерам аморфного микрокремнезема является наличие протяженного «хвоста» в области больших значений d , что, по-видимому, свидетельствует об относительно небольшом количестве крупномасштабных неоднородностей, участвующих в малоугловом рассеянии, а максимальную долю объема пор составляют наиболее мелкие, порядка 2...20 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [139, 153, 133], в которых обсуждается оболочечная модель строения частиц аморфного диоксида кремния, а пустоты (поры) с близкими к найденным нами линейными размерами, характерны для плотноупакованных первичных частиц диоксида кремния при их тетраэдрической, октаэдрической или кубической укладке.

Анализ индикатрисы рассеяния, перестроенной в двойные логарифмические координаты, позволил установить, что в интервале значений векторов $s \sim 0,016 \dots 0,160 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается фрактальный режим рассеяния [148]. На кривой $\log I(s) - \log(s)$ выделяются три прямолинейных участка, различающихся углом наклона $\alpha = \Delta \log I(s) / \Delta \log(s)$. Интервалы значений векторов рассеяния, угол наклона прямой, фрактальная размерность и линейные размеры рассеивающих образований приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6

Параметры малоуглового рассеяния, фрактальные размерности и линейные масштабы неоднородностей (пор) аморфного микрокремнезёма

№	Параметр					
	Образец	$\Delta S, \text{ \AA}^{-1}$	α	D	D_s	d, нм
1	Аморфный микрокремнезем	0,016 – 0,025	2,32	2,32	2,64	25 - 40
		0,025 – 0,080	2,13	2,13		8 - 25
		0,080 – 0,160	3,36			4 - 8

Точками кроссовера кривой $\log I(s) - \log(s)$ можно считать значения s 0,025 и 0,080 \AA^{-1} . Фрактальная размерность неоднородностей с линейными размерами $\sim 25 \dots 40$ нм имеет значение $D = 2,32$, а более мелкие образования $\sim 8 \dots 25$ нм – 2,13. Неоднородности (поры) указанных линейных масштабов представляют собой массовые (объемные) фракталы с негладкой, изрезанной поверхностью. Рассеяние от такого рода образований дисперсной системы по характеру близко к рассеянию обычной трехмерной частицы соответствующего размера с резкими межфазными границами.

Прямолинейный фрагмент кривой $\log I(s) - \log(s)$ в интервале s 0,080...0,160 \AA^{-1} дает значение параметра $\alpha = 3,36$. Отсюда следует, что наиболее маломасштабные поры (4...8 нм) обладают фрактальной поверхностью раздела с размерностью $D_S = 2,64$. Такое значение фрактальной размерности соответствует достаточно сильно изрезанной, складчатой поверхности, в то время как совершенно гладкой поверхности соответствует $D_S = 2,0$.

Таким образом, 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 активную добавку к сухим строительным смесям [98] и цементным композитам, в качестве источника аморфного диоксида кремния при производстве пеностекла, а учитывая высокую термостойкость – как компонент жаростойких бетонов, огнеупорных материалов, теплоизолирующих засыпок.

Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния могут быть полезными при построении топологических моделей теплопроводности зернистых систем, позволит учесть специфику свойств нанодисперсных материалов, например, их склонность к самоорганизации в кластеры и ансамбли подструктур разных

масштабных уровней [142,79,160], а также могут способствовать проведению количественного описания сложных структур на основе мультифрактального подхода. Кроме того, существование различных путей развития процессов самоорганизации дисперсных систем дает возможность использования приведенных результатов для анализа процессов синтеза и деградации наноматериалов [79] в неравновесных и метастабильных условиях.

Сравнение химического и гранулометрического состава, топографии поверхности частиц микрокремнезема аморфного, полученного из природного диатомита, и частиц микрокремнезема производимого в России и за рубежом позволяет сделать вывод: по гранулометрическому и химическому составу, топографии поверхности порошок аморфного микрокремнезема (из природного диатомита) отличается от природного диатомита и близок по свойствам к порошку FRONT-VIP (см. табл. 2.7, 2.8, 2.9).

Из анализа данных таблицы 2.7 видно, что микрокремнезем аморфный по своему химическому составу достаточно близок к порошку FRONT-VIP.

Таблица 2.7

Химический состав Атемарского диатомита, микрокремнезёмов
и порошка FRONT – VIP

Оксид, %	Диатомит Атемарский	Микрокремнезем аморфный	Конденсированный микрокремнезем	Белая сажа	FRONT- VIP
SiO ₂	87,23	97,8	90,34	96,47	99,77
Fe ₂ O ₃	3,41	0,2	1,7	0,19	0,09
Al ₂ O ₃	5,15	0,5	0,6	0,62	-
TiO ₂	0,32	0,3	-	-	0,01
K ₂ O	1,21	0,1	2,5	-	0,02
CaO	1,75	-	0,6	0,54	0,02
MgO	0,73	-	1,8	0,15	-
Na ₂ O	-	-	0,9	0,74	-
SO ₃	0,03	-	0,7	0,12	-
P ₂ O ₅	0,06	-	0,3	-	-
MnO	-	-	0,3	0,18	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-	0,03
Cl	-	-	-	-	0,02
NiO	-	-	-	-	0,01

Гранулометрический состав Атемарского диатомита, микрокремнезёмов и порошка FRONT – VIP

Дисперсный порошок	Крупность, нм	Крупность, мкм
Диатомит Атемарский	360 - 1500	2 - 100
Микрокремнезем аморфный	330 - 450	2 - 640
Конденсированный микрокремнезем	290 - 1200	2 - 640
Белая сажа	290 - 1000	3 - 1900
FRONT-VIP	290 - 1000	2 - 64

По гранулометрическому составу (таблица 2.8) микрокремнезем аморфный также близок к FRONT-VIP и имеет более мелкодисперсную структуру нанометрового уровня.

Таблица 2.9

Фрактальные характеристики исследованных дисперсных материалов

Образец \ Параметр	$\Delta S, \text{\AA}^{-1}$	α	D	D_s	d, нм
Диатомит Атемарский	0,013 – 0,026	2,59	2,59	2,27	24 – 48
	0,031 – 0,061	1,56	1,56		10 – 20
	0,067 – 0,095	3,73			7 – 9
Аморфный микрокремнезем	0,016 – 0,025	2,32	2,32	2,64	25 – 40
	0,025 – 0,080	2,13	2,13		8 – 25
	0,080 – 0,160	3,36			4 – 8
Конденсированный микрокремнезем	0,016 – 0,160	3,60		2,40	4 – 40
Белая сажа	0,016 – 0,025	3,17		2,83	25 – 40
	0,025 – 0,160	2,66	2,66		4 – 25
FRONT - VIP	0,016 – 0,032	2,59	2,59	2,70	20 – 40
	0,032 – 0,056	3,30			12 – 20
	0,056 – 0,160	4,10			4 – 12

В таблице 2.9 приняты обозначения:

ΔS – диапазон значений векторов рассеяния;

α – параметр, определяющий наклон прямолинейного участка индикатрисы малоуглового рассеяния и характеризующий фрактальную размерность неоднородности;

D – фрактальная размерность рассеивающих неоднородностей ($D=\alpha$);

D_s – фрактальная размерность рассеивающих поверхностей ($D=6-\alpha$);

d – линейные масштабы рассеивающих неоднородностей (массовых фракталов и фрактальных поверхностей), соответствующие диапазонам векторов рассеяния ΔS .

Фрактальные характеристики микрокремнезема аморфного (таблица 2.10), полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, имеют примерно схожие значения с характеристиками порошка FRONT-VIP.

2.3. Методы исследования

Для проведения эксперимента и обработке полученных данных необходимы специальные методы и приборы измерения.

Взвешивание наполнителей, вяжущих, химических добавок, воды производилось на весах лабораторных ЕК-610i A&D (Япония) с ценой деления 10 мг (Класс точности по ГОСТ 24104-2001: II).

Для проведения эксперимента изготавливались и испытывались образцы в виде призм-балочек размером 20×20×70 см. Отдельно смешивались сухие и жидкие компоненты и затем перемешивались между собой. Следом за 4-5 минутным перемешиванием текстолитовые формочки, смазанные машинным маслом, заполнялись приготовленной смесью. Затем образцы твердели при нормальных условиях в течение заданного времени.

Для измерения линейных размеров образцов материалов и изделий использовался штангенциркуль - инструмент для измерения и разметки (ГОСТ 166.80).

Для измерения температуры в исследованиях применяли, главным образом, стеклянные ртутные термометры для точных измерений (ГОСТ 13646-68 Е) и технические стеклянные термометры (ГОСТ 2823-73) предназначенные для измерения температур в интервале от 90 до 600° С.

Испытания механических характеристик производили на универсальных разрывных машинах Р-5 и Р-20. Образцы-призмы с размерами 20×20×70 мм испытывались на изгиб, а их половинки – на сжатие. Параллельно производились испытания не менее 5 образцов.

Для возникновения электрического и магнитного поля используются различные способы. Выбор того или иного способа, наиболее подходящего для конкретного случая, определяется требуемой напряжённостью и однородностью поля, а также объёмом рабочего пространства. Магнитное поле внутри катушки всегда пропорционально току:

$$H = c \cdot i \quad (2.1)$$

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. Для проведения магнитных исследований одна половина образцов до конца схватывания находилась в магнитном поле, другая - твердела на воздухе. Выбор этих условий твердения был сделан с учетом того, чтобы узнать влияние магнитных полей на твердение композиционных материалов.

Для создания постоянного магнитного поля в катушке, подавали на катушку постоянный электрический ток согласно рис. 2.5.

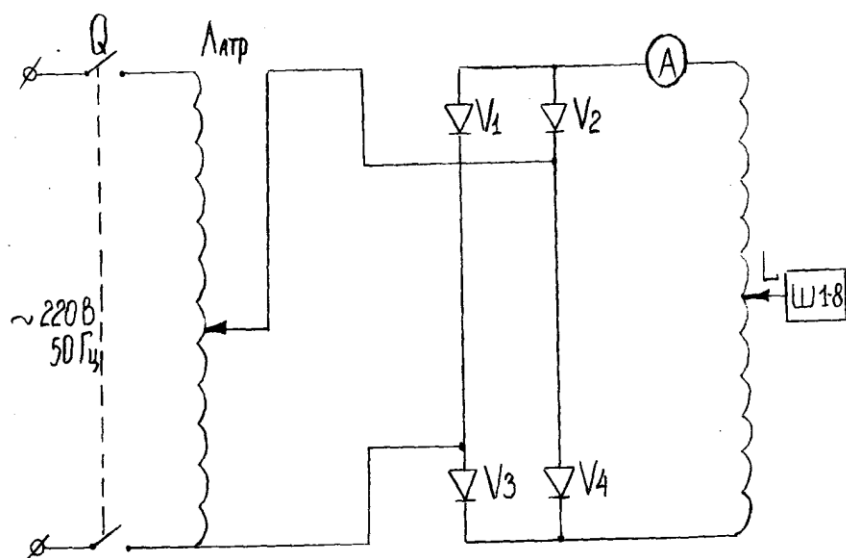


Рис. 2.5. Схема электрическая принципиальная создания постоянного магнитного поля

Q – выключатель на 16 А;

Латр – автотрансформатор регулируемый на 220В, мощностью 5 кВт;

V1 - V4 – диоды В-50;

А – амперметр типа М2018 ГОСТ 8711-78, 15А класс точности 0,5 №1951

Ш1-8 – измеритель магнитной индукции №5681, предел измерения 0,01-1,6 Тл, класса точности 1,5.

Измерение магнитного поля производили измерителем магнитной индукции Ш1-8. В приборе для измерения магнитного поля использовался эффект Холла.

При подаче на катушку постоянного электрического тока равного 6А, внутри катушки создавалось постоянное магнитное поле величиной равной $B=0,032$ Тл, что соответствует 320 Э.

Рентгеноструктурный анализ. Для исследования изменения структуры цементных композиций от действия магнитного поля применяли дифрактометр ДРОН-3М (рис. 2.6). Дифрактометр позволяет весьма точно измерять углы скольжения, а следовательно, межплоскостные расстояния и параметры решетки.

Устройство дифрактометра. На массивной металлической плите расположен столик с двумя лимбами и диафрагмами. Ионизационная камера и усилитель укреплены на кронштейне, который может поворачиваться вокруг оси столика. Угол поворота камеры отсчитывается по нижнему лимбу. Ось камеры проходит через ось вращения кристалла; по высоте она расположена на уровне диафрагмы, так что регистрируются интерференционные лучи, отвечающие только нулевой слоевой линии. Кристалл юстируется на обычной гониометрической головке, которая вставляется в держатель в центре столика. Угол поворота кристалла отсчитывается по верхнему лимбу. Кристалл и камера могут поворачиваться от руки или электромотором, отдельно или одновременно. При одновременном поворачивании скорость вдвое больше.

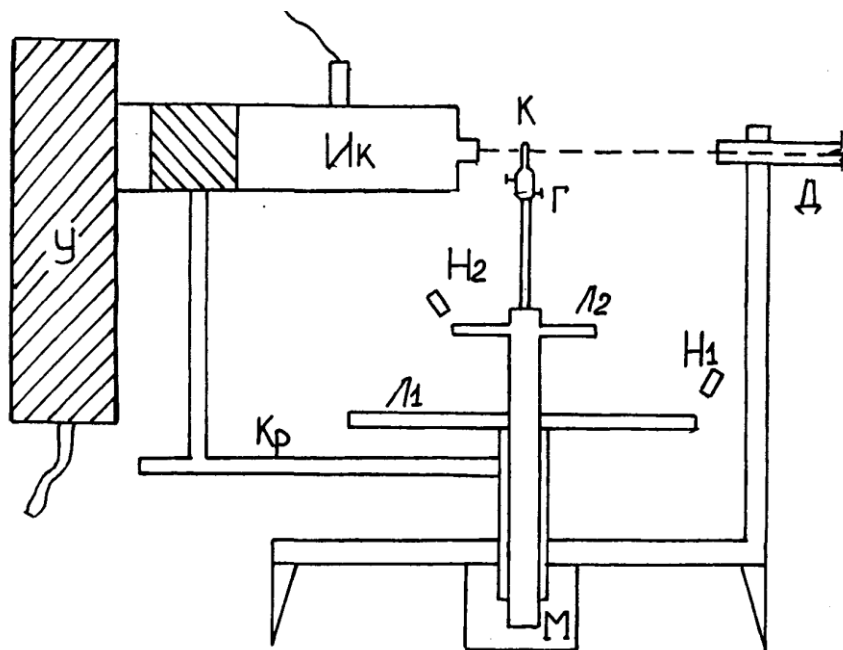


Рис. 2.6. Схематическое устройство дифрактометра

Д – диафрагма;

М – мотор;

Л₁ – лимб (отсчет поворота камеры);

Л₂ – лимб (отсчет поворота кристалла); Н₁ и Н₂ – конусы;

Кр – кронштейн;

Ик – ионизационная камера;

У – ламповый усилитель;

Г – гониометрическая головка;

К – кристалл.

Динамический модуль упругости определяли на ультразвуковом приборе УКБ-1М по скорости распространения ультразвуковых волн непосредственно в изделии или на образце из того же бетона. Мгновенный (динамический) модуль упругости E_d вычисляют по формуле:

$$E_d = \frac{1}{k} \times \rho \times v^2 \quad (2.2)$$

где ρ – плотность материала;

v – скорость ультразвукового импульса;

k – коэффициент формы образца, учитывающий различия в условиях распространения волн при различных соотношениях длины волны λ и размеров поперечного сечения образца. Если $\lambda \geq 2a$, (где «а» длина наибольшего отрезка, проведенного через сечение), то $k = 1$.

При испытании образец зажимали посередине пролета применением резиновых прокладок. К торцам образца прикладывали рабочие органы установки: излучатель колебаний с одной стороны, а приемник с другой. Изменяя частоту звуковых колебаний наблюдали за лучом осциллографа, подключенного к приемнику. При совпадении частоты излучаемых колебаний (преобразованных в механические) с частотой собственных образца, луч осциллографа имеет наибольшее отклонение. Отсчет частоты снимали со шкалы частот излучателя.

2.4. Планирование эксперимента и статистические методы анализа экспериментальных данных

Для исследования прочностных свойств композитных материалов применялся статистический метод планирования и анализа экспериментальных данных. Обобщённо у модели "черного ящика", которая является моделью

системы, внутреннее устройство остаётся неизвестным, а изучаются только ее входы X и выходы Y .

Формулировкой функциональной модели "черного ящика" в эксперименте на практике служит полиномиальная функция степени n для k входов:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot X_i + \sum_{i<j}^k \beta_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot X_i^2 + \dots \quad (2.3)$$

Обработку полученных в результате опытов сведений производили в следующем порядке: находили среднее арифметическое критерия оптимизации в каждом испытании, среднюю квадратическую ошибку эксперимента, а также коэффициент вариации:

$$\bar{y} = \frac{(\sum y_i)}{n} \quad (2.4)$$

$$S_{ou} = \sqrt{\frac{(\sum (y_i - \bar{y})^2)}{(n-1)}} \quad (2.5)$$

$$V = \frac{S_{ou}}{y} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

где y_i – значение некоторой случайной величины, которое получено в i -ом эксперименте;

n - число опытов в одной точке;

y – полученное среднее значение.

Контроль надежности данных измерений проводили в соответствие с критерием Стьюдента:

$$P\left(\bar{y} - \frac{t \cdot S_{ou}}{\sqrt{n}} \leq y \leq \bar{y} + \frac{t \cdot S_{ou}}{\sqrt{n}}\right) = \alpha \quad (2.7)$$

где t - критерий Стьюдента.

Параметры полиномиальной модели определялись по методу наименьших квадратов, суть которого состоит в выборе коэффициентов выражения, для которых сумма квадратов отклонений рассчитанных данных от опытных минимальна.

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

$$[B] = ([X^T] \cdot [X])^{-1} \cdot [X^T] \cdot [Y] \quad (2.8)$$

Для изучения найденных полиномиальных моделей производился регрессионный анализ, состоящий в проверке статистических предположений об однородности дисперсий в строках матрицы плана, значимости коэффициентов регрессии и исследовании адекватности модели опытным значениям.

Однородность дисперсий в плане при одинаковом количестве параллельных опытов изучалась посредством критерия Кохрена. Критерий Кохрена, который равен отношению максимальной дисперсии к их сумме, не должен превышать предельного значения, находимого из таблиц:

$$G = \frac{S_{i \max}^2}{\sum S_i^2} < G_{\text{табл}} \quad (2.9)$$

Для проверки предположения значимости коэффициентов регрессии находилась "гауссовская точность" оценки каждого из них, определяемая следующим образом:

$$(t \cdot S\{b_i\})_j = b_i \cdot \sqrt{C_{ij}} \quad (2.10)$$

где t - критерий Стьюдента для отобранного уровня значимости;

C_{ij} - коэффициент ковариации.

Найденная величина сравнивалась с "гауссовской точностью" опытных данных $t \cdot S_0$. Коэффициент регрессии в модели принимается незначимым и убирается из регрессионного уравнения, если осуществляется неравенство

$$(t \cdot S\{b_i\})_j < t \cdot S_0 \quad (2.11)$$

где S_0 - дисперсия воспроизводимости опыта:

$$S_0 = \sqrt{S^2(Y)}; \quad (2.12)$$

$$S^2(Y) = \sum_{i=1}^N \frac{S_i^2}{(N \cdot m)} \quad (2.13)$$

Проверка адекватности полиномиальной модели опытным данным производилась согласно критерию Фишера F:

$$F = \frac{S_0^2}{S^2(Y)} < F_{табл.} \quad (2.14)$$

где S_0^2 - остаточная дисперсия, которая равна

$$S_0^2 = \sum_{u=1}^N \frac{(Y_u - Y_i)^2}{f} \quad (2.15)$$

f - количество степеней свободы, которое определяется как разница между количеством строк матрицы и количеством значимых коэффициентов регрессии. Регрессионное уравнение считается неадекватным, если расчетная величина критерия превышает критическую, выбранную из таблиц.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

1. Частицы дисперсного кремнезема нано- и микроразмерного масштаба могут быть получены из природного диатомита, например, Атемарского месторождения (РМ), который на ~ 80% состоит из аморфного диоксида кремния.

2. В составе частиц порошка, полученных золь-методом, преобладает диоксид кремния (до 97%).

3. Согласно данным рентгеноструктурного анализа диоксид кремния дисперсного микрокремнезема представлен аморфной фазой.

4. 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.

5. Анализ гранулометрических характеристик аморфного микрокремнезема показал, что в состав этого полидисперсного материала входит до 17% частиц (агломератов) масштаба 330...450 нм.

6. Термогравиметрические измерения доказывают возможность частичной дегидратации порошка дисперсного микрокремнезема при его прокаливании при температурах $\sim 500^{\circ}\text{C}$.

7. 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 взаимопроникающими компонентами и, как следствие, увеличением кондукционной составляющей теплопроводности. При одинаковой плотности теплопроводность порошка микрокремнезема меньше, чем у природного диатомита.

8. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучены структурные неоднородности частиц диоксида кремния, среднее значение размеров которых ~ 12 нм, а линейные масштабы лежат в интервале 2...20 нм, что соответствует размерам пустот (пор) между первичными сферическими частицами при их упаковке в процессе самоорганизации и формировании частиц диоксида кремния нано- и микрометровых размеров.

9. Рассеивающие неоднородности микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения представляют собой массовые фракталы, а поверхности раздела поры – твердое тело имеют фрактальную размерность 2,64.

ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

3.1. Анализ гипотез, применяемых для описания разрушения материалов

Понятие прочности является одним из основных при оценке качества строительных конструкций, а также материалов, из которых состоит строительная конструкция. Прочность бетона является важнейшей характеристикой, которая определяет его качество как строительного материала и способность выдерживать сопротивление разрушению. Бетон может разрушаться путём отрыва и путём среза, поэтому он может обладать сопротивлением разрушению, как отрыву, так и срезу. Особенностью бетона является то, что он лучше сопротивляется сжатию, хуже растяжению.

Теории прочности представляют собой гипотезы о критериях, определяющих разрушение материала.

Результаты, полученные в итоге расчёта по различным теориям прочности, нередко несут противоречивый характер и могут не соответствовать данным, полученным эмпирическим путём. Именно поэтому отдельный частный случай требует особого подхода в выборе той или иной расчётной модели, наиболее полно соответствующей конкретному материалу и типу напряжённого состояния.

Напряжённое состояние материала описывается значениями главных напряжений $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, где $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$. Сжимающие напряжения принимаются отрицательными, растягивающие – положительными.

По первой теории прочности (теории Галилея) критическое состояние материала подходит, когда максимальное растягивающее напряжение подступает к опасному значению, а деструкция материала свершается в результате отрыва. Вследствие этого при расчетах на прочность лимитируется значение максимальных растягивающих напряжений, которое не должно

превышать допускаемого нормального напряжения $[\sigma]$, определяемого экспериментально при нахождении одноосного растяжения.

При одинаковых допускаемых напряжениях для материала на сжатие и растяжение (пластичные материалы) критерий прочности по теории прочности Галилея предстаёт в виде:

$$\sigma_1 \leq [\sigma] \quad (3.1)$$

При различных допускаемых напряжениях на сжатие $[\sigma_c]$ и на растяжение $[\sigma_p]$ (хрупкие материалы) критерий прочности имеет вид:

$$\sigma_1 \leq [\sigma_p] \quad (3.2)$$

Условия (3.1) и (3.2) не учитывают воздействия главных напряжений σ_2 и σ_3 на прочность материала, влияние которых весьма значительно. Теория прочности Галилея говорит о том, что при всестороннем равномерном сжатии материалы способны не разрушаться от больших напряжений из-за отсутствия растягивающих напряжений. Причин деструкции материала при одноосном сжатии эта теория не раскрывает.

Теория прочности Галилея выдает удовлетворительное совпадение с данными на основе опыта в случаях, если главное напряжение σ_1 существенно превосходит другие по абсолютной величине.

Вторая теория прочности (теория Мариотта) является предположением, по которому предельное напряжённое состояние материала происходит в результате наибольшего относительного удлинения. Поэтому при расчетах на прочность лимитируется значение наибольшего относительного удлинения, которое не должно превосходить допускаемое значение $[\varepsilon]$, находимого экспериментально при одноосном растяжении.

Для пластичного материала критерий прочности согласно теории прочности Мариотта предстаёт в виде:

$$\varepsilon_1 \leq [\varepsilon] = [\sigma]/E \quad (3.3)$$

но

$$\varepsilon_1 = (1/E)[\sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3)] \quad (3.4)$$

Вследствие чего неравенство (3.3) можно записать в виде:

$$\sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3) \leq [\sigma] \quad (3.5)$$

Для хрупкого материала критерий определяется следующим образом:

$$\sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3) \leq [\sigma_p] \quad (3.6)$$

Теория прочности Мариотта, как и теория Галилея, не раскрывает причины деструкции материала при одноосном сжатии.

Третья теория (теория Кулона) прочности является предположением, которое говорит, что опасное состояние материала приходит, когда максимальные касательные напряжения в нем достигают опасной величины и подразумевает, что деструкция материала наступает в результате среза. Поэтому при расчетах на прочность лимитируется значение максимального касательного напряжения, которое не должно превосходить допускаемое значение $[\tau]$, определяемого экспериментально при одноосном напряженном состоянии.

Максимальные касательные напряжения напряженного состояния находятся из условия:

$$\tau_{\max} = (\sigma_1 - \sigma_3)/2 \quad (3.7)$$

Критерий прочности по теории Кулона выражается следующим образом:

$$\tau_{\max} = (\sigma_1 - \sigma_3)/2 \leq [\tau] = [\sigma]/2 \quad (3.8)$$

или

$$\sigma_1 - \sigma_3 \leq [\sigma] \quad (3.9)$$

Теория прочности Кулона показывает, почему при всестороннем равномерном сжатии материал может выдерживать большие напряжения, не разрушаясь. Минусом теории Кулона является то, что она не принимает во внимание промежуточное главное напряжение σ_2 , значение которого влияет на прочность материала и не даёт объяснения причинам деструкции материала при всестороннем равномерном растяжении. Расхождение результатов теоретических расчетов и экспериментальных данных из-за неучета величины σ_2 достигает 10-15%.

Очень часто на практике теория Кулона предоставляет удовлетворительную совпадемость находимых результатов расчета по теоретическим зависимостям с эмпирическими значениями для пластических материалов.

Четвертая (энергетическая) теория прочности (теория Губера – Мизеса) предполагает, что причиной появления предельного состояния служит величина удельной потенциальной энергии изменения формы. По теории Губера – Мизеса, часто хорошо совпадающей с данными опыта, для пластичных материалов критическое состояние устанавливается, когда удельная потенциальная энергией изменения формы достигает некой опасной величины $[u_\phi]$, находимой экспериментально для одноосного напряженного состояния. Эта теория нашла приложение на практике при расчетах конструкций из пластичных материалов.

Критерий прочности по теории Губера – Мизеса выражается следующим образом:

$$u_\phi \leq [u_\phi] \quad (3.10)$$

или

$$u_\phi \leq \frac{1+\mu}{3E} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - \sigma_1\sigma_2 - \sigma_1\sigma_3 - \sigma_2\sigma_3) \leq \frac{1+\mu}{3E} [\sigma]^2 \quad (3.11)$$

следовательно

$$\sqrt{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - \sigma_1\sigma_2 - \sigma_1\sigma_3 - \sigma_2\sigma_3)} \leq [\sigma] \quad (3.12)$$

Выражение (3.12) можно записать в виде:

$$\sqrt{\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \leq [\sigma] \quad (3.13)$$

Плюсом теории Губера – Мизеса является то, что она учитывает все три главных напряжения. Эта теория, как и теория Кулона, находит объяснение высокой прочности материала при действии всестороннего равномерного сжатия, однако не в состоянии истолковать причины деструкции при всестороннем равномерном растяжении.

Теория Мора является пятой теорией прочности. Она основывается на кругах напряжений.

Главное напряжение σ_2 оказывает влияние на прочность, изменяя ее незначительно – около 15%. На основании этого возможно с некоторым приближением полагать, что прочность характеризуется только максимальным и минимальным главными напряжениями σ_1 и σ_3 . Следовательно, обобщённое нахождение прочности трехосного напряженного состояния ограничивается расчетом прочности материала в случае двухосного напряженного состояния.

Критерий прочности представляется следующим образом:

$$\sigma_1 - ([\sigma_p]/[\sigma_c]) \cdot \sigma_3 \leq [\sigma_p] \quad (3.14)$$

Теория Мора обширно применяется для расчета хрупких материалов. Для материалов пластичных допустимые напряжения $[\sigma_p]$ и $[\sigma_c]$ при одноосном сжатии и растяжении равны, и пятая теория прочности совпадает с теорией Кулона. Следовательно, теорию Мора временами расценивают как обобщение теории Кулона применительно к хрупким материалам, различно сопротивляющимся сжатию и растяжению.

Минусом пятой теории прочности (равно как и теории Кулона) представляется пренебрежение влиянием промежуточного главного напряжения σ_2 . Помимо этого, необходимо иметь в виду, что, на самом деле, она пригодна для случаев таких напряженных состояний, для которых $\sigma_1 \geq 0$, а $\sigma_3 \leq 0$.

Рассмотренные выше теории Галилея и Мариотта описывают разрушение материала, происходящее исключительно путем отрыва, а теории Кулона и Губера – Мизеса – только в результате сдвига. Вследствие этого каждая из этих теорий для различных видов напряженных состояний предоставляет данные, противоречащие эксперименту.

Профессора Н. Н. Давиденков и Я. Б. Фридман высказали комбинированную (единую) теорию прочности, трактующей деструкцию материала путём как отрыва, так и сдвига, и следовательно применимой при

всяком виде напряженного состояния. Согласно этой теории, соединяющей теории Мариотта и Кулона, допускаемое напряженное состояние должно одновременно соответствовать двум критериям прочности:

$$\varepsilon_1 \leq [\varepsilon]; \quad \tau_{\max} \leq [\tau] \quad (3.15)$$

При этом $[\varepsilon]$ находится эмпирически при одноосном растяжении, а $[\tau]$ – из экспериментов, при которых деструкция (пластическое течение) создается сдвигом.

Критерии прочности (3.15) в случае хрупкого материала запишется следующим образом:

$$\sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3) \leq [\sigma_p] \quad (3.16)$$

$$(\sigma_1 - \sigma_3)/2 \leq [\tau] \quad (3.17)$$

Если $[\tau]$ находится экспериментально при одноосном сжатии, то $[\tau] = [\sigma_c]/2$ и выражение (3.17) запишется в виде:

$$\sigma_1 - \sigma_3 \leq [\sigma_c] \quad (3.18)$$

В случае пластичного материала критерии прочности предстанут следующим образом:

$$\sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3) \leq [\sigma] \quad (3.19)$$

$$(\sigma_1 - \sigma_3) \leq [\sigma] \quad (3.20)$$

При нахождении прочности хрупкого материала в точках с напряженным состоянием близким к одноосному растяжению, полагают, что $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$; в данном случае, по выражению (3.16):

$$\sigma_1 \leq [\sigma_p] \quad (3.21)$$

Для нахождения прочности в точках, где напряженное состояние является близким к одноосному сжатию, полагают, что $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$; в данном случае, согласно выражению (3.18):

$$|\sigma_3| \leq [\sigma_p] \quad (3.22)$$

Для пластичных материалов вместо критериев (3.21) и (3.22) применяются выражения:

$$\sigma_1 \leq [\sigma]; \quad |\sigma_3| \leq [\sigma] \quad (3.23)$$

Основы механики хрупкого разрушения были заложены А. Гриффитсом. Гриффитс показал, что рост трещины обязательно должен быть энергетически выгодным процессом (при котором количество запасённой в теле энергии уменьшается).

В процессе распространения трещины напряжения и деформации в материале уменьшаются, а упругая энергия, запасённая в этой зоне тела, высвобождается – переходит в поверхностную, т.е. происходит разгрузка (релаксация). Схематически можно представить, что область релаксации имеет форму окружности (рис. 3.1). Итак, высвобожденная при развитии трещины энергия деформации U пропорциональна половине трёх величин: напряжению σ , относительной деформации $\varepsilon = \sigma/E$, и площади релаксации πl^2 :

$$U = \pi \sigma^2 l^2 / (2E). \quad (3.24)$$

А энергия, которая расходуется на образование двух новых поверхностей («берегов» трещины), равна:

$$G = 2/\gamma \quad (3.25)$$

где γ – удельная плотность поверхности энергии

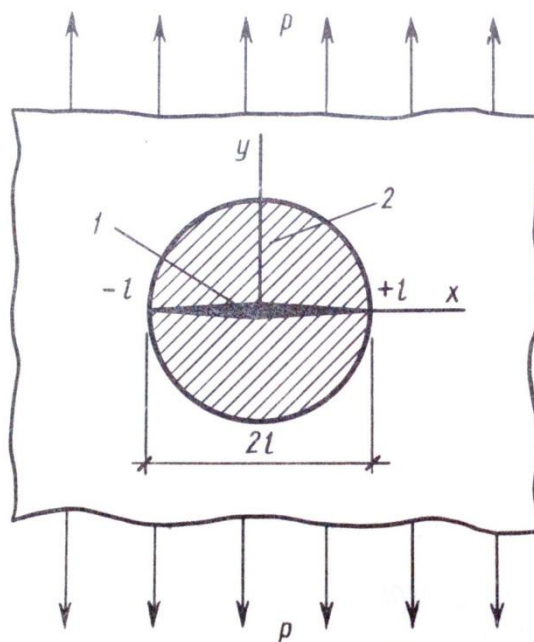


Рис. 3.1. Схема к определению энергетического баланса тела с трещиной:

1 – трещина; 2 – область релаксации

Значит, чем длиннее трещины, тем больше роль высвобождаемой энергии. Можно показать, что начиная с некоторой «критической» длины (зависящей от величины внешней нагрузки и свойств материала), трещина высвобождает больше энергии, чем потребляет. А так как тело всегда стремится уменьшить запасённую в нём энергию, то трещина длиной больше критической развивается стремительно и безостановочно, разрушая образец материала. Критическая (для заданных напряжений σ) длина трещины $2l$ будет соответствовать максимуму общей энергии тела

$$W \rightarrow \max \quad (3.26)$$

Общая энергия тела W равна поверхностной энергии $2l\gamma$ минус энергия, которая была высвобождена, чтобы трещина достигла длины $2l$, т.е.

$$W = 2l\gamma - \pi\sigma^2 l^2 / (2E) \quad (3.27)$$

Максимум общей энергии находим из условия равенства нулю производной общей энергии W по длине трещины l :

$$dW/(dl) = 0 \quad (3.28)$$

т. е.

$$W = 2l\gamma - \frac{\pi\sigma^2 l}{E} = 0 \quad (3.29)$$

Отсюда критическая полудлина трещины l для заданного напряжения σ определяется как

$$l_* = 2E\gamma / (\pi\sigma^2) \quad (3.30)$$

А критическое напряжение для заданной полудлины

$$\sigma_* = \sqrt{2E\gamma / (\pi l)} \quad (3.31)$$

В нашем случае трещина заданной длины $2l$ при нагрузке меньше критической ($\sigma < \sigma_*$) не распространяется. Если же нагрузка больше критической ($\sigma > \sigma_*$), то трещина развивается безостановочно, так как с увеличением длины трещины нагрузка σ_* , требуемая для её продвижения, уменьшается (формула 3.31), а фактически действующая нагрузка остаётся неизменной. Такое развитие трещин называют неустойчивым. Возможно и устойчивое распространение трещин. Например, если вместо растяжения

пластины равномерной нагрузкой σ приложить в центре трещины к её берегам две сосредоточенные растягивающие силы P , то критическая величина этой силы

$$P_* = \sqrt{2\pi E \gamma l} \quad (3.32)$$

что равносильно равенству

$$l_* = P^2 / (2\pi E \gamma) \quad (3.33)$$

В этом случае после увеличения нагрузки выше критического значения трещина развивается постепенно, причём её длина будет нарастать пропорционально квадрату величины нагрузки.

3.2. Экспериментальное определение коэффициента трения бетона о бетон

Возникновение сил трения обуславливается характером взаимодействия атомов и молекул в соприкасающихся поверхностях. Сила трения имеет направление вдоль плоскостей контактирующих тел обратно скорости их движения относительно друг друга. При приложении к телу, контактирующему с другим телом, вдоль плоскости контакта постепенно возрастающую от нулевого значения силу, перемещение не наступит до мгновения, пока оказываемое усилие не дойдёт до конкретной величины. Если не наступило перемещение, сила трения покоя соответствует оказываемому на тело усилию, другими словами представляет собой переменное значение от нуля до некой наибольшей силы трения покоя. В случае скольжения тел сила трения скольжения прямо пропорциональна усилию, придавливающему эти тела перпендикулярно контактной поверхности.

Сила трения определяется следующей зависимостью:

$$F_{\text{тр}} = \gamma N \quad (3.34)$$

где N – сила реакции опоры, а γ – коэффициент трения скольжения.

Коэффициент γ зависит от рода материала и качества обработки соприкасающихся поверхностей. Значение коэффициента трения скольжения γ определяется опытным путем.

Экспериментальными исследованиями установлено, что коэффициент трения для горных пород находится в пределах от 0,1 до 1,0, а величина коэффициента зависит от класса бетона по прочности на сжатие, влажности бетона, силы давления и находится в пределах от 0,5 до 0,8 трения бетона о бетон.

Принципиальная схема приспособлений для определения коэффициента трения скольжения изображена на рис. 3.2

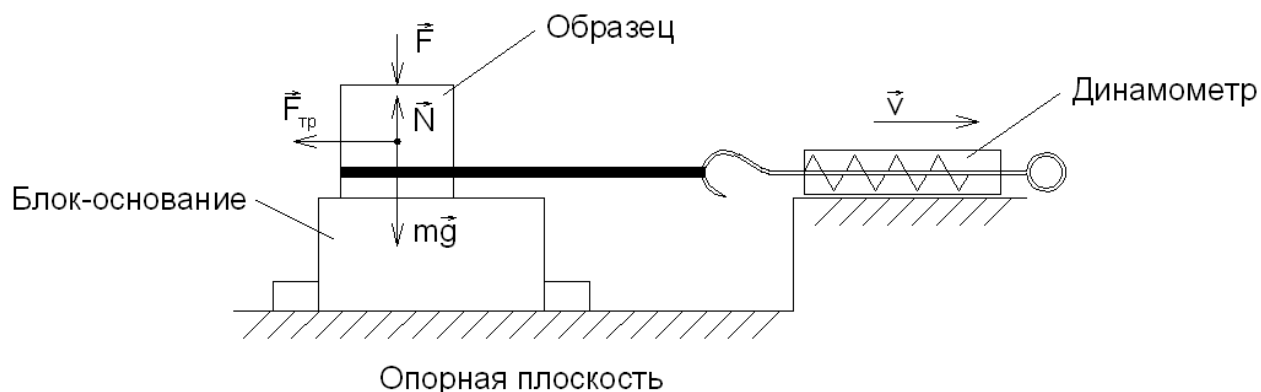


Рис. 3.2. Принципиальная схема приспособлений для определения коэффициента трения скольжения

Для испытания брались шлифованные бетонные образцы-кубы с размером грани 100 мм различных марок прочности. Количество кубов каждой марки равнялось шести. При этом жёстко фиксируемый на опорной плоскости бетонный блок-основание совпадал по марке с испытываемым на нём образцом. На испытываемой поверхности образцов и основания не должно быть сколов, заусенцев, вздутий. Перед испытанием поверхности протирались от пыли сухой чистой тканью. Измерения проводились при разных прикладываемых нагрузках. Силу, необходимую для передвижения образца по основанию, измеряли динамометром в тех же единицах, что и прикладываемую нагрузку.

Значение коэффициентов трения скольжения определялось как среднее арифметическое значение коэффициентов трения скольжения для испытанной группы образцов.

Полученные в результате эксперимента значения коэффициента трения скольжения μ для бетона различных классов прочности приведены в таблице 3.1.

Как показывают данные эксперимента, коэффициент трения скольжения увеличивается с повышением класса бетона. Коэффициент трения скольжения зависит также от прижимающей силы, что свидетельствует о сложной структуре поверхности бетона, который по своей природе является шероховатым пористым материалом.

Таблица 3.1

Коэффициент трения скольжения «бетон – бетон» по экспериментальным данным

Класс бетона Груз, кг	B25	B30	B40	B50	B50
0	0,502	0,551	0,592	0,624	0,635
3	0,521	0,603	0,613	0,675	0,648
5	0,528	0,617	0,620	0,679	0,655
8	0,528	0,618	0,626	0,679	0,660
Среднее	0,520	0,597	0,613	0,664	0,649

$$K_{\text{тр.ср}}=0,609$$

Таблица 3.2

Коэффициент трения скольжения «бетон – бетон» (сухие образцы)

Груз, кг	K_1	K_2	K_3
1,5	0,691	0,698	0,624
3	0,680	0,692	0,698
5	0,710	0,657	0,657
8	0,650	0,688	0,688
Среднее	0,683	0,684	0,667

$$K_{\text{тр.ср}}=0,678$$

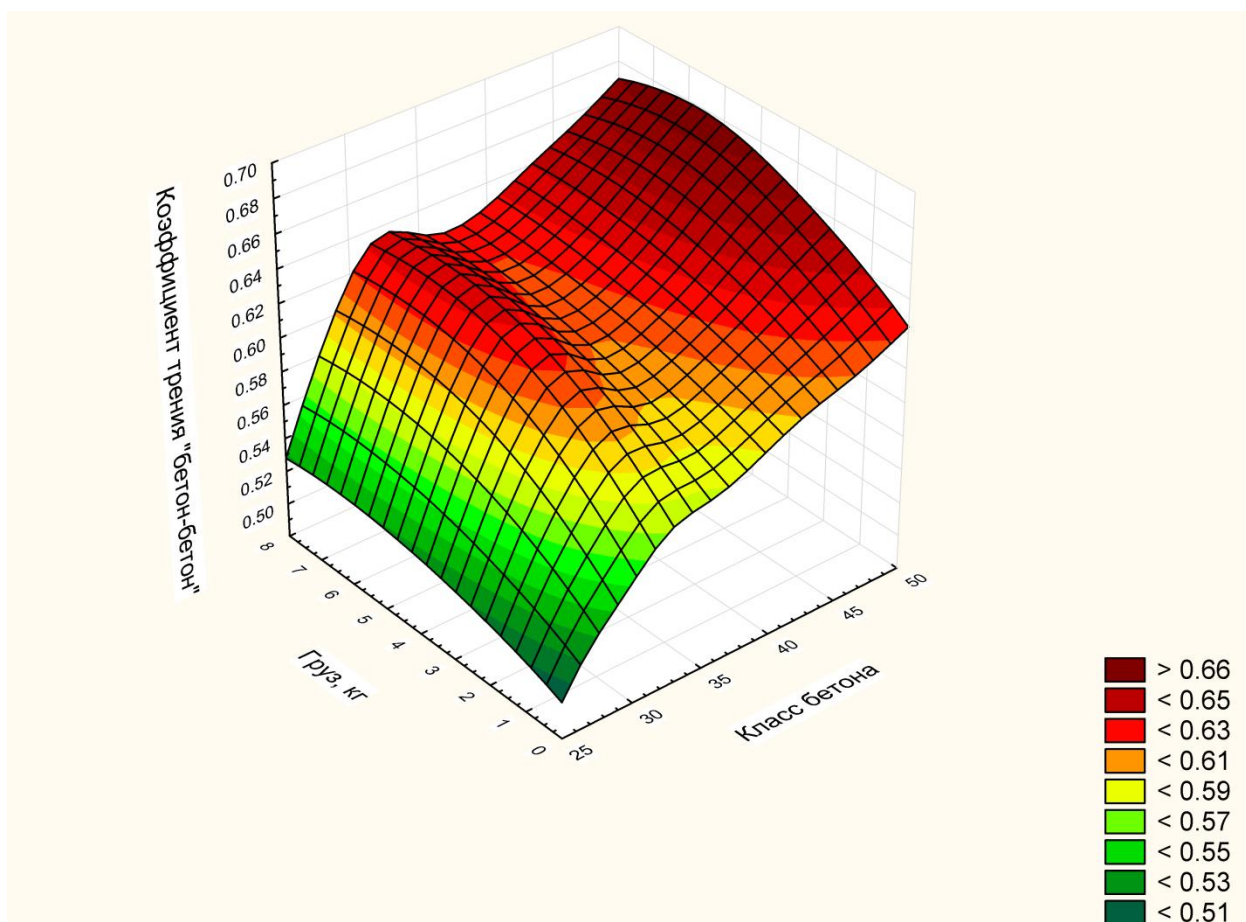


Рис. 3.3. Трёхмерный график зависимости коэффициента трения скольжения «бетон – бетон» от класса бетона и прикладываемой нагрузки

Таблица 3.3

Коэффициент трения «бетон – бетон» (водонасыщенные образцы)

Груз, кг	K_1	K_2	K_3
1,5	0,756	0,779	0,790
3	0,779	0,720	0,792
5	0,782	0,710	0,771
8	0,754	0,756	0,749
Среднее	0,768	0,741	0,775

$$K_{тр.ср}=0,761$$

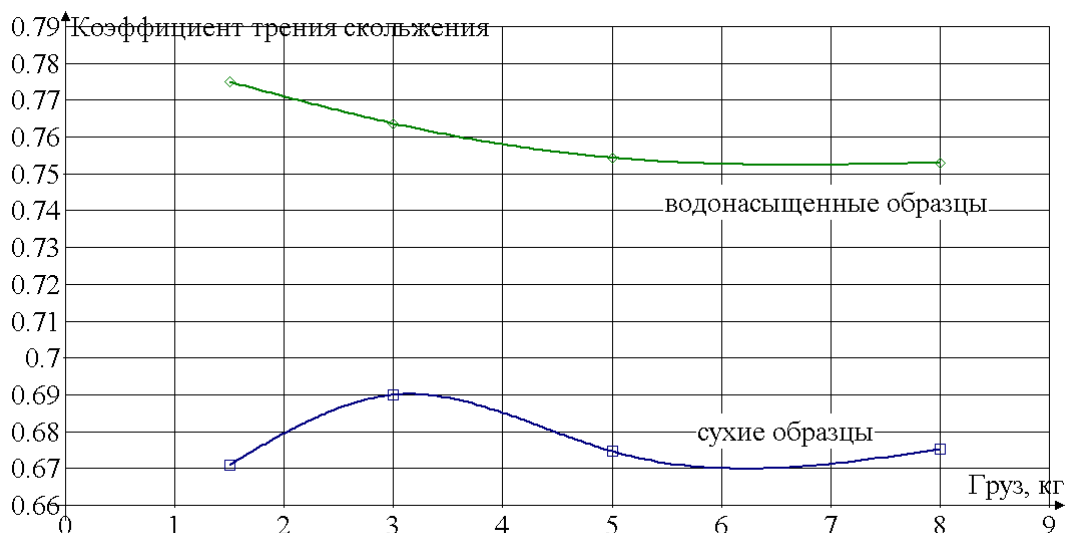


Рис. 3.4. Зависимость коэффициента трения скольжения «бетон – бетон» сухих и водонасыщенных образцов от прикладываемой нагрузки

Экспериментальные данные определения коэффициента трения для сухих и водонасыщенных образцов бетона приведены в табл. 3.2, 3.3, по полученным данным построен график (рис. 3.4).

Из таблиц 3.2, 3.3 и графика (рис. 3.4) видно, что коэффициент трения скольжения выше у водонасыщенных образцов, т.е. водонасыщение бетона обеспечивает лучшее сцепление при контакте.

3.3. Модель разрушения цементного композита под действием сжимающих нагрузок

Бетоны относятся к материалам, прочность которых зависит от дефектов структуры. В бетоне еще до приложения нагрузки имеются структурные дефекты: микрополости; ослабленные участки контактов цементного камня с поверхностью заполнителя; контакты заполнителей без прослойки цементного камня; поры различного уровня. Размеры дефектов и их расположение, ориентация в пространстве (координаты, углы) являются величинами случайными. Однако можно предположить, что каждому классу бетона по

прочности соответствует размер наиболее опасного дефекта определенного значения. От величины именно этого дефекта зависит прочность бетона при сжатии и растяжении. Известно, что у бетонов временные сопротивления сжатию и растяжению отличаются в $10 \div 30$ раз. Для объяснения этого явления принято рассматривать модель в виде тонкой пластины с трещиной определенной длины $2l$, наклонённой под углом Θ к вертикальной оси. К пластине приложены напряжения σ_1 и σ_3 (рис. 3.5).

По теории Кулона – Навье, разрушение произойдет в том случае, когда касательные напряжения τ_θ , действующие в плоскости разрушения, достигнут величины:

$$\tau_\theta = S_0 + \gamma \sigma_\theta \quad (3.35)$$

где S_0 – когезионная прочность матрицы при сдвиге; γ – коэффициент трения между поверхностями трещины; σ_θ – нормальные напряжения, увеличивающие трение.

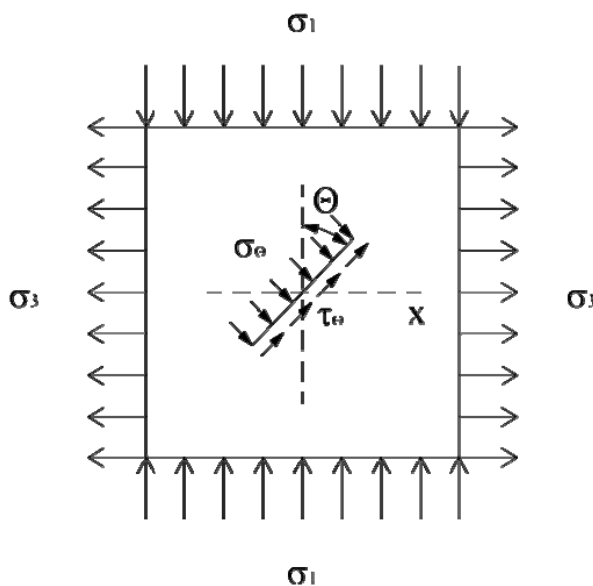


Рис. 3.5. Расчетная модель бетона с трещиной

Хук и Бенявский [143] предложили нормальные σ_θ и касательные τ_θ напряжения на границе контура трещины определять по формулам:

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \cos 2\theta \quad (3.36)$$

$$\tau_{\theta} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)\sin 2\theta \quad (3.37)$$

Тогда уравнение (3.35) можно записать в следующем виде:

$$\tau_{\theta} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)\sin 2\theta = S_0 + \gamma \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \gamma \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \cos 2\theta \quad (3.38)$$

Из уравнения (3.38) находим S_0 :

$$S_0 = -\gamma \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)(\sin 2\theta - \gamma \cos 2\theta) \quad (3.39)$$

Исследуя функцию (3.39) на экстремум, получаем, что минимум функции S_0 будет достигнут, когда $\cos 2\theta + \gamma \sin 2\theta$ или $\operatorname{tg} 2\theta = -\frac{1}{\gamma}$; или $\gamma = -\frac{1}{\operatorname{tg} 2\theta}$.

Тогда минимальное значение функции S_0 будет иметь вид:

$$S_{0\min} = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2\operatorname{tg} 2\theta} + \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)(\sin 2\theta - \gamma \cos 2\theta) \quad (3.40)$$

Простыми преобразованиями можно показать, что

$$\sin 2\theta + \frac{1}{\operatorname{tg} 2\theta} \cos 2\theta = \sqrt{1 + \gamma^2} \quad (3.41)$$

С учетом формулы (3.41) выразим $S_{0\min}$ через γ :

$$S_{0\min} = \frac{\sigma_1}{2}(\sqrt{1 + \gamma^2} - \gamma) + \frac{\sigma_3}{2}(\sqrt{1 + \gamma^2} + \gamma) \quad (3.42)$$

Если в формуле (3.42) принять $\sigma_1 = 0$, то σ_3 – временное сопротивление при растяжении R_{bt} – будет равно:

$$R_{bt} = \sigma_1 = \frac{2S_{0\min}}{\sqrt{1 + \gamma^2} + \gamma} \quad (3.43)$$

Если в формуле (3.42) $\sigma_3 = 0$, то $\sigma_1 = R_b$ определим по формуле:

$$R_b = \sigma_1 = \frac{2S_{0\min}}{\sqrt{1 + \gamma^2} - \gamma} \quad (3.44)$$

Поделив формулу (3.44) на формулу (3.43), найдем соотношение прочностей при сжатии и растяжении в зависимости от коэффициента трения:

$$\frac{R_b}{R_{bt}} = \frac{\sqrt{1+\gamma^2}+\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}-\gamma} \quad (3.45)$$

Для $\gamma = 1$ это отношение равно 6. Формула (3.45), получившая в литературе название критерия Кулона – Навье, дает заниженные значения отношения прочностей. Это можно объяснить тем, что модель основана на представлении об одной, общей при сжатии и растяжении трещине разрушения. В реальном материале имеется множество трещин различных размеров с различной ориентацией в пространстве.

Предположим, что для каждого материала характерны трещины разрушения определенного размера. Эти трещины расположены под различными углами к вертикальной оси (рис. 3.6).

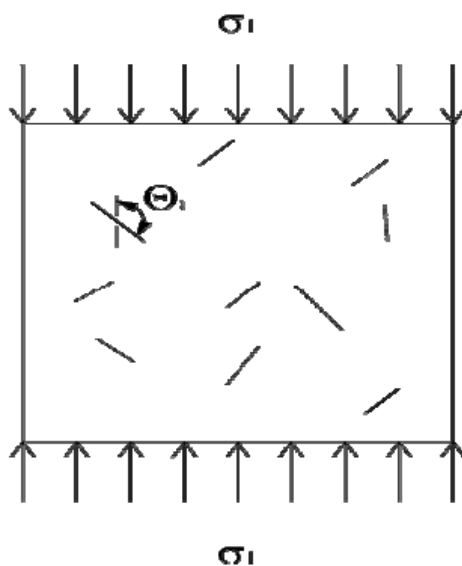


Рис. 3.6. Расчетная модель бетона со случайным расположением трещин

В общем случае, когда начальная трещина размером $2l$ расположена под произвольным углом θ к вертикальной оси (см. рис. 3.5), прочность на растяжение можно определить по формуле вида:

$$\sigma_p = \frac{k_1}{\sqrt{\pi l} f_{1k}} \quad (3.46)$$

функция $f_{1k} = \sin^2 \theta$. Так как $f_{1k} = 1$ при $\theta = 90^\circ$, то именно трещина, расположенная под этим углом, будет определять величину прочности или временного сопротивления материала при растяжении:

$$R_{bt} = \sigma_p = \frac{k_1}{\sqrt{\pi l_0}} \quad (3.47)$$

Если на структурный элемент действуют сжимающие напряжения, то разрушение произойдет при выполнении условия (3.35) Кулона – Навье.

При одноосном нагружении разложим сжимающие напряжения σ на нормальные σ_θ и касательные τ_θ к плоскости трещины:

$$\sigma_\theta = \sigma \sin^2 \theta; \quad \tau_\theta = 0,5 \sin 2\theta \quad (3.48)$$

Прочность при сдвиге S_0 определим по формуле:

$$\tau = S_0 = \frac{k_2}{\sqrt{\pi l} f_{2k}} \quad (3.49)$$

Так как $f_{2k} = 0,5 \sin 2\theta$, то формула (3.49) примет вид:

$$\tau = S_0 = \frac{k_2}{\sqrt{\pi l} 0,5 \sin 2\theta} \quad (3.50)$$

Подставив значения S_0 , τ_θ и σ_θ в уравнение (3.35), получим:

$$R_b = \sigma = \frac{k_2}{\sqrt{\pi l} 0,5 \sin 2\theta (\sin 2\theta + \gamma \sin^2 2\theta)} \quad (3.51)$$

Анализ формулы (3.44) показывает, что наиболее опасная трещина в бетоне располагается под углом $\theta = 45^\circ$. Тогда прочность на сжатие будет определяться из выражения:

$$R_b = \sigma = \frac{4k_2}{\sqrt{\pi l} (1 - \gamma)} \quad (3.52)$$

Если трещина располагается в зоне контакта матрицы с заполнителем (r_3 – размер заполнителя), то, как показано в работе [25], формула (3.52) примет вид:

$$R_b = \sigma = \frac{4k_2}{\sqrt{\varphi r_3(1-\gamma)}} \quad (3.53)$$

На рис. 3.7. приведена экспериментальная зависимость прочности бетонов от крупности заполнителя.

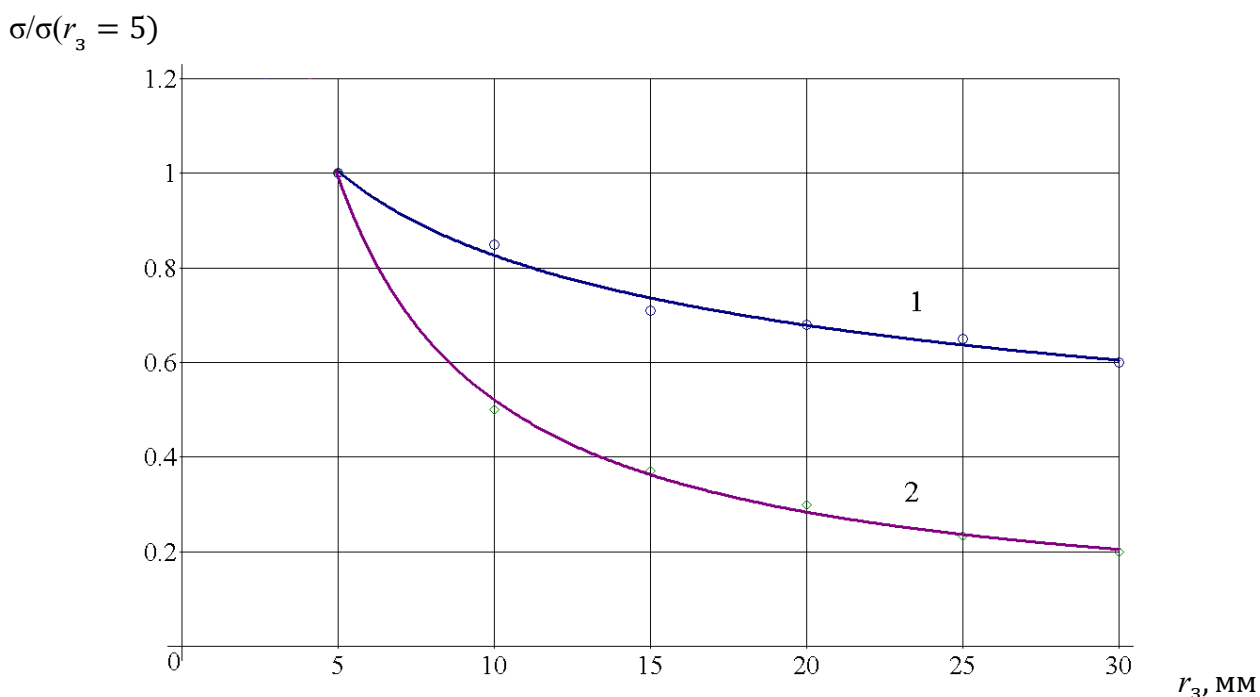


Рис. 3.7. Экспериментальная зависимость прочности плотного (1) и крупнопористого (2) бетонов от крупности заполнителя

Разделив функцию (3.52) на функцию (3.47), получим выражение, из которого следует, что прочность бетона на сжатие больше прочности на растяжение, и это соотношение зависит от коэффициента трения:

$$\frac{R_b}{R_{bt}} = \frac{4k_2}{k_1(1-\gamma)} = \frac{4}{(1-\gamma)} \quad (3.54)$$

В формуле (3.54) коэффициенты k_1 и k_2 – константы материала, и в первом приближении можно принять $k_1 = k_2$ или k_1 .

Брейс предложил отношение прочностей при сжатии и растяжении выражать функцией вида:

$$\frac{R_b}{R_{bt}} = \frac{4}{(\sqrt{1+\gamma^2}-\gamma)} \quad (3.55)$$

При выводе формулы (3.55) рассматривалась модель, представленная на рис. 3.5. Было получено уравнение вида (3.42), в котором S_0 , по предложению Марелла, следует определять по формуле:

$$S_0 = 2T_0(1 + \sigma_\theta/T_0)^{1/2} - 2\gamma\sigma_\theta \quad (3.56)$$

где $T_0 = R_{bt}$.

Брейс предположил, что величина σ_θ мала и ею можно пренебречь. Тогда, принимая $\sigma_1 = R_b$, $\sigma_3 = 0$, получим формулу (3.55).

Недостатком этой модели является то, что при сжатии и растяжении рассматривается одна и та же трещина. Однако исследования показывают, что наиболее неблагоприятной ориентацией трещины является: расположение её под углом 90° при растяжении и 45° – при сжатии к направлению прикладываемого одноосного напряжения.

Известно, 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 (рис. 3.7). Результаты получены в соответствии с данными СНиП 2.03.01.-84*, экспериментально (кривая 7 на рис. 3.7) и по формуле (3.54).

В табл. 3.4 приведены значения R_b/R_{bt} , полученные путём вычислений по формулам (3.45), (3.55), (3.54) при изменении коэффициента трения в пределах от 0 до 1,0.

Расчетные данные, представленные в табл. 3.4 и на рис. 3.7, позволяют сделать вывод о том, что формула (3.54) при изменении γ в пределах от 0 до 1 достоверно отражает зависимость соотношения прочностей R_b/R_{bt} от коэффициента трения.

Сопоставление расчетных значений R_b/R_{bt} , полученных по формулам (3.45), (3.54) и (3.55)

№ 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	(3.45)	1	1,49	2,18	3,1	4,3	6
2	(3.55)	4	4,88	5,88	7,0	8,33	10
3	(3.54)	4	5	6,7	10	20	∞

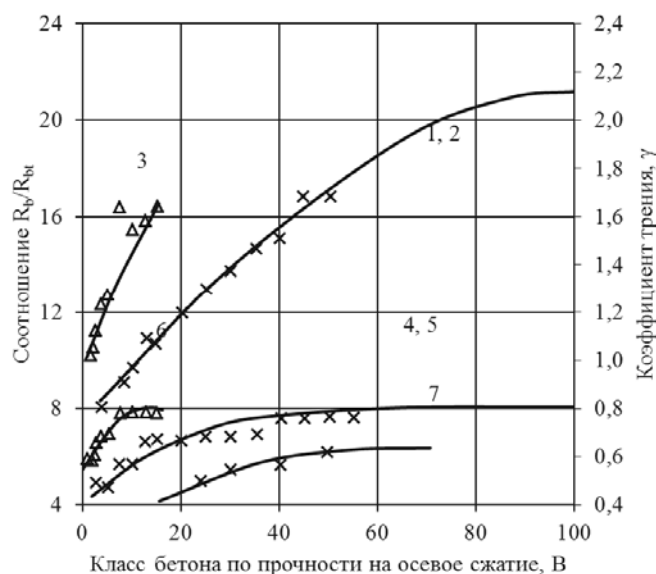


Рис. 3.7. Изменение соотношения R_b/R_{bt} , (1, 2, 3) и коэффициента трения g (4, 5, 6) от класса бетона:

- 1, 2 – тяжелый, мелкозернистый, легкий;
- 3 – ячеистый (по данным СНиП 2.03.01-84*);
- 4, 5 – тяжелый, мелкозернистый, легкий;
- 6 – ячеистый (по формуле (3.54) при $k = 1$);
- 7 – по экспериментальным данным

При этом коэффициент трения между поверхностями не является коэффициентом внутреннего трения. Между ними возможна корреляция, но это предмет отдельного исследования.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. 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.

2. 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 зависит от класса бетона по прочности на сжатие.

3. 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.

ГЛАВА 4. ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ БЕТОНОВ

4.1. Разработка и оптимизация составов цементных вяжущих для высокопрочных бетонов

Проводились исследования по подбору составов цементных композиций для высокопрочных бетонов. В качестве минеральных тонкодисперсных добавок использовались различные модификации микрокремнезёма, а также диоксид титана. Использование микрокремнезёма позволяет получать бетоны с высокими эксплуатационными характеристиками. 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 гель-методом из природного диатомита Атемарского месторождения.

Обязательным условием при изготовлении высокопрочных бетонов является применение суперпластификаторов. Введение их в цементную композицию позволяет улучшить такие показатели как прочность, долговечность, трещиностойкость, водонепроницаемость, морозостойкость и т.д.

Для проведения эксперимента изготавливались и испытывались образцы-балочки размером $2 \times 2 \times 7$ см. Испытания на прочность проходили через 7 суток после изготовления, образцы выдерживались в стандартных условиях.

Оптимизация составов цементных композиций для высокопрочных бетонов выполнялась с применением математических методов планирования эксперимента. Вяжущим компонентом выступал портландцемент марки М400 Д0. В качестве варьируемых факторов рассматривались содержание МКУ-85 (X_1) и поликарбоксилатного суперпластификатора Хидетал-ГП-9γ (X_2).

Результаты эксперимента были обработаны с помощью программного комплекса FACTOR. Водоцементное отношение принималось постоянным и

составляло 0,32. Оптимизация проводилась по пределу прочности при сжатии ($R_{сж}$) и растяжении при изгибе ($R_{изг}$). Матрица планирования и результаты эксперимента для составов с поликарбоксилатным суперпластификатором Хидетал-ГП-9γ приведены в табл. 4.1. После статистической обработки результатов эксперимента получены уравнения регрессии:

$$R_{сж} = 58,669 + 1,931 \cdot X_1 - 3,002 \cdot X_2 - 1,801 \cdot X_1^2 - 1,052 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,109 \cdot X_2^2 - 0,463 \cdot X_1^4 + 0,024 \cdot X_1^2 \cdot X_2 - 1,857 \cdot X_1 \cdot X_2^2 - 3,754 \cdot X_2^4; \quad (4.1)$$

$$R_{изг} = 6,691 + 0,299 \cdot X_1 - 2,642 \cdot X_2 - 0,195 \cdot X_1^2 - 0,270 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,256 \cdot X_2^2 + 0,727 \cdot X_1^4 - 0,179 \cdot X_1^2 \cdot X_2 - 0,454 \cdot X_1 \cdot X_2^2 + 2,626 \cdot X_2^4 \quad (4.2)$$

Таблица 4.1

Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Факторы варьирования				Предел прочности при сжатии, МПа (7 суток)	Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг}/R_{сж}$
	Кодированные значения		Натуральные значения				
	X_1	X_2	X_1 , содержание МКУ-85, % от цемента	X_2 , содержание Хидетал-ГП-9γ, % от цемента			
1	-1	-1	0	0,5	62,47	6,124	0,098
2	-1	-0,333	0	0,667	62,61	6,192	0,099
3	-1	0,333	0	0,833	48,73	5,122	0,105
4	-1	1	0	1	54,68	4,881	0,089
5	-0,333	-1	10	0,5	64,86	6,625	0,102
6	-0,333	-0,333	10	0,667	58,68	7,399	0,126
7	-0,333	0,333	10	0,833	58,25	5,224	0,090
8	-0,333	1	10	1	53,42	6,692	0,125
9	0,333	-1	15	0,5	68,59	6,525	0,095
10	0,333	-0,333	15	0,667	58,02	7,268	0,125
11	0,333	0,333	15	0,833	59,81	6,119	0,102
12	0,333	1	15	1	51,05	6,368	0,125
13	1	-1	20	0,5	66,16	6,498	0,098
14	1	-0,333	20	0,667	56,39	8,622	0,153
15	1	0,333	20	0,833	60,14	6,488	0,108
16	1	1	20	1	48,99	6,903	0,141

По полиномиальным уравнениям построены изолинии влияния содержания МКУ-85 и поликарбоксилатного суперпластификатора Хидетал-ГП-9γ на прочностные характеристики цементных композитов (рис. 4.1).

Из рис. 4.1 видно, что повышение количества Хидетал-ГП-9γ свыше 0,5% от содержания цемента отрицательно сказывается на пределе прочности при сжатии. Максимум прочности при сжатии достигается при содержании уплотнённого микрокремнезёма в количестве 15 % от массы цемента ($X_1=0,333$) и поликарбоксилатного пластификатора Хидетал-ГП-9γ – 0,5 % от цемента ($X_2 = -1$). При этом прочность при сжатии составляет 68,59 МПа. Введение в цементную композицию микрокремнезёма способствует повышению прочности при сжатии.

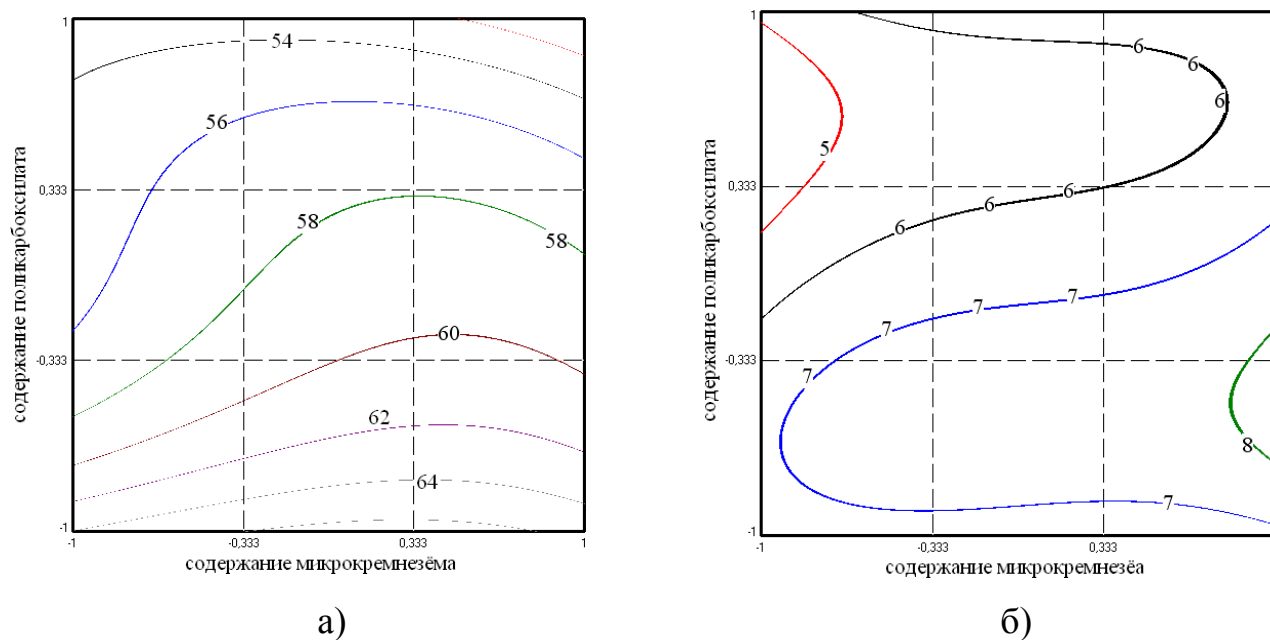


Рис. 4.1. Зависимости изменения предела прочности при сжатии (а) и на растяжение при изгибе (б) от содержания микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора Хидетал-ГП-9γ

Оптимум для предела прочности на растяжение при изгибе достигается соотношением 20% МКУ-85 ($X_1=1$) и 0,667% суперпластификатора Хидетал-ГП-9γ ($X_2 = -0,333$) от содержания цемента. Прочность на растяжение при изгибе достигает в этом случае 8,62 МПа.

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)	$K_{гр} = R_{изг}/R_{сж}$	Средняя плотность, г/см ³
0,24	20 HE	0,4	57,84	14,751	0,255	2,114
	25 RU		63,96	14,537	0,227	2,101
	5 New		79,86	11,632	0,146	2,144
	5 New ST		83,09	11,425	0,137	2,148
0,20	20 HE	1,0	106,65	14,736	0,138	2,323
	25 RU		96,05	13,021	0,136	2,258
	5 New		84,91	12,815	0,151	2,207
	5 New ST		81,18	10,161	0,125	2,214
0,20	20 HE	1,6	85,78	14,246	0,166	2,280
	25 RU		78,99	11,260	0,143	2,198
	5 New		72,74	12,080	0,168	2,165
	5 New ST		70,98	11,181	0,160	2,088

Для сравнения прочностных свойств были использованы зарубежные суперпластификаторы серии Sika ViscoCrete. Sika ViscoCrete – это новое поколение высокоэффективных суперпластификаторов для производства пластичных бетонных смесей с высокой прочностью.

Вязущим компонентом в составах использовался цемент ПЦ-М500-Д0 ОАО «Мальцовский цементный завод». В качестве реакционно-химической добавки выступали различные типы микрокремнезёма. Также были испытаны образцы цементных композиций, в составе которых в качестве микрозаполнителя применялся диоксид титана TiO₂. Результаты испытаний приведены в таблицах 4.2–4.6.

Таблица 4.3

Прочностные показатели цементных композитов при содержании 3%
 БС-100 и 1% добавки Sika ViscoCrete от массы цемента

В/Ц	Марка добавки Sika ViscoCrete	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа (7 суток)	Предел прочности на растяжение при изгибе $R_{изг}$, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг}/R_{сж}$	Средняя плотность, г/см ³
0,24	20 HE	86,06	14,289	0,166	2,083
	25 RU	77,95	11,745	0,151	2,105
	5 New	81,14	11,787	0,145	2,136
	5 New ST	65,95	9,357	0,142	2,078

Таблица 4.4

Прочностные показатели цементных композитов при содержании
 1% Аэросил А-300 и 1% добавки Sika ViscoCrete от массы цемента

В/Ц	Марка добавки Sika ViscoCrete	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа (7 суток)	Предел прочности на растяжение при изгибе $R_{изг}$, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг}/R_{сж}$	Средняя плотность, г/см ³
0,20	20 HE	74,00	12,724	0,172	2,116
	25 RU	74,46	11,411	0,153	2,097
	5 New	78,63	10,773	0,137	2,145
	5 New ST	78,68	11,075	0,141	2,096

Вид микрокремнезёма, как видно из результатов эксперимента, оказывает существенное влияние на прочностные характеристики цементных композиций. Испытания особо чистых микрокремнезёмов с чрезвычайно высокой дисперсностью не позволили получить таких же положительных результатов, как для уплотнённого микрокремнезёма МКУ-85. При увеличении их содержания в составе требовалось повышенное содержание воды. 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 – 2,323 г/см³.

Таблица 4.5

Прочностные показатели цементных композитов при содержании
4 % микродисперсного кремнезёма из природного диатомита
и 1 % добавки Sika ViscoCrete от массы цемента

В/Ц	Марка добавки Sika ViscoCrete	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа (7 суток)	Предел прочности на растяжение при изгибе $R_{изг}$, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг}/R_{сж}$	Средняя плотность, г/см ³
0,25	20 HE	66,55	10,518	0,158	2,036
	25 RU	55,75	8,650	0,155	2,035
	5 New	57,40	7,969	0,139	2,011
	5 New ST	61,60	8,113	0,132	2,015

Таблица 4.6

Прочностные показатели цементных композитов при содержании 10 % диоксида титана TiO_2 и 1 % добавки Sika ViscoCrete от массы цемента

В/Ц	Марка добавки Sika ViscoCrete	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа (7 суток)	Предел прочности на растяжение при изгибе $R_{изг}$, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг}/R_{сж}$	Средняя плотность, г/см ³
0,18	20 HE	80,68	12,909	0,160	2,323
	25 RU	80,76	11,945	0,148	2,327
	5 New	66,37	11,252	0,170	2,292
	5 New ST	62,25	11,132	0,179	2,255

Данные эксперимента показали, что использование современных поликарбоксилатных суперпластификаторов в сочетании с микродисперсными добавками позволяет добиться повышения прочности на сжатие до 100 МПа и выше, а также прочности на растяжение при изгибе до 15 МПа на 7-е сутки

твердения; улучшения качества поверхности; сокращения трудо- и энергозатрат на производство, а значит и снижения себестоимости.

4.2. Исследование стойкости цементных композиций к воздействию агрессивных сред, содержащих ионы хлора

В процессе эксплуатации бетонные и железобетонные конструкции находятся в постоянном контакте с окружающей средой. Взаимодействие агрессивной среды с бетоном приводит к его коррозионному разрушению, механизм и интенсивность которого зависят от большого числа взаимосвязанных факторов [47].

В конструкциях из бетона и железобетона цементный камень – это наиболее подверженная химической коррозии часть. Будучи искусственно полученным на основе вяжущего, и, пройдя стадии формирования и развития, он постепенно стареет и разрушается. И конечные сроки службы конструкций и сооружений из бетона непосредственно зависят от условий окружающей среды и внешних воздействующих факторов.

Соединения, входящие в состав цементного камня, зачастую не инертны по отношению к окружающей среде и обладают способностью реагировать с веществами извне. Последствиями этого служит коррозия и постепенная деструкция материала, интенсивность и скорость которой обуславливается стойкостными свойствами материала, а также агрессивностью самой среды.

Наибольшую опасность для бетона и железобетона представляют жидкие среды, постоянно или периодически действующие на конструкции, так как большинство коррозионных процессов является химическими реакциями, для прохождения которых при обычных температурах необходима жидкая среда [2].

Согласно воззрениям Москвина процессы, которые приводят к коррозии цементного камня, описываются тремя главными случаями:

– процессы, в конечном итоге которых компоненты цементного камня растворяются;

– процессы, базисом которых служат реакции обмена, сопровождающиеся появлением рыхлых масс, не обладающих качествами вяжущих;

– процессы, которые приводят к возникновению в цементном камне солей, способных при некоторых условиях образовывать внутренние напряжения и разрушать материал.

Разрушение бетона кислотами является наиболее распространенным и сильным. В большинстве случаев эти разрушения вызываются действием систематически проливаемых растворов кислот, которые взаимодействуют с известью цемента. Свободные кислоты встречаются в сточных водах промышленных предприятий (они могут проникать в почву и разрушать так бетонные фундаменты) и в болотных водах.

Воздействие кислоты ограничивается ее реакциями с гидроксидом кальция, гидросиликатами кальция и др. В конечном итоге формируются легко растворимые соли, вымываемые из тела материала. Например, реакции взаимодействия соляной кислоты могут проходить таким образом:



Получившиеся в итоге реакций нерастворимые образования в виде гидроксида кремния (гель кремниевой кислоты), хлористого кальция являются кольматантами, но представляют собой рыхлые, нестойкие образования, которые выщелачиваются водой.

Водные растворы различных солей также могут оказать негативное воздействие на бетон. Поваренная соль NaCl повышает растворимость гидроксида кальция, соединяется с алюминатами и несколько понижает прочность цемента; поэтому присутствие большого количества NaCl в воде, действующей на бетон, нежелательно. Создаётся эффект разуплотнения материала с последующими отрицательными последствиями.

Химическое сопротивление цементных композитов действию ионов хлора представляет научный и практический интерес. В состав цементных композитов ионы хлора могут попадать вместе с компонентами, формирующими структуру композита: наполнителями; минерализованной водой затворения; добавками-ускорителями твердения. Ионы хлора могут проникать в структуру композита из растворов соли, применяемой для удаления льда с поверхности бетона.

Ионы хлора, проникая в структуру цементного композита, вступают в химическое взаимодействие: с трёхкальциевым алюминатом, образуя хлоралюминат кальция; с трёхкальциевым силикатом, образуя гидроксид кремния, который является коагулянтом и замедляет процесс переноса агрессивной среды в объём изделия.

Химическое сопротивление цементных композитов действию водных растворов хлорид-ионов лимитируется проницаемостью, скоростью диффузии, с которой ионы хлора с поверхности композита проникают в объём изделия. Установлено, что скорость переноса ионов хлора зависит от строения структуры композита – объёма и распределения по размерам, плотности, извилистости пор. Известно, что пористость композитов можно регулировать с помощью водоцементного отношения, введения пластифицирующих добавок и минеральных наполнителей. Так, частичная замена цемента на микрокремнезём уменьшает пористость структуры, снижает уровень щёлочности в композите и, соответственно, химическую активность и скорость коррозии в хлоридной среде.

Целью данной работы является изучение влияния вида пластификатора на химическое сопротивление цементных композитов водным растворам, содержащим ионы хлора. Для проведения эксперимента были изготовлены образцы-призмы размером $20 \times 20 \times 70$ мм на Мальцовском и Мордовском цементе, содержащие: суперпластификаторы Пластанол-7 и Хидетал-ГП-9γ; наполнитель микрокремнезём МКУ-85; цеолитсодержащую породу (ЦСП). Составы композитов приведены в табл. 4.7.

Составы для эксперимента

№ состава	Вид цемента	В/Ц	Наполнитель		Суперпластификатор	
			Вид	Кол-во, % от массы цемента	Вид	Кол-во, % от массы цемента
1	ПЦ-М500-Д0 ОАО «Мальцовский цементный завод»	0,3	МКУ-85	15	Пластанол-7	0,9
2	ПЦ-М500-Д0 ОАО «Мальцовский цементный завод»	0,27	МКУ-85	15	Хидетал-ГП-9γ	0,5
3	ПЦ-М400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,32	МКУ-85	10	Пластанол-7	0,9
4	ПЦ-М400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,32	МКУ-85	15	Хидетал-ГП-9γ	0,5
5	ПЦ-М400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,4	ЦСП	10	-	-
6	ПЦ-М400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,4	ЦСП	20	-	-
7	ПЦ-М400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,4	ЦСП	30	-	-

В качестве агрессивной среды были приняты 1, 2 и 3 %-ные водные растворы соляной кислоты и 25 %-ный раствор NaCl.

Образцы в агрессивных средах выдерживались при нормальной температуре. После 7, 14, 28, 180 суток экспонирования образцы извлекались из агрессивной среды и фиксировались изменения массы, предела прочности на сжатие и на растяжение при изгибе, предельных деформаций (см. рис. 4.3-4.14). По экспериментальным данным определялись основные показатели химического сопротивления цементных композитов агрессивным средам: сорбционная ёмкость ω_0 , коэффициенты эффективной проводимости (диффузии) D_m , коэффициент химического сопротивления $K_{x.c.}$.

Кислотность растворов контролировалась с помощью pH-метра «Эксперт pH». Фильтрат изучался на наличие ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} при помощи комплексонометрического способа. Содержание ионов Fe^{3+} и Al^{3+} выявлялось

посредством спектрометрическим анализа. Осадок, который выделился из цементного камня в результате взаимодействия с соляной кислотой, высушивали, элементный состав изучали способом энергодисперсионной рентгенофлуоресценции. Многофункциональный растровый электронный микроскоп «Quanta 200i 3D FEI» позволил исследовать структуру полученного осадка.

Определены форма и характер кинетических зависимостей pH – t, сут. Из кинетических графиков, показанных на рис. 4.2, можно сделать вывод, что pH 1%-ного раствора соляной кислоты повышается быстрее, чем в 2-х и 3-х %-ного. Баланс системы «цементный камень – кислота» приходит через 7-10 суток в 1 %-ном растворе кислоты (pH ≈ 11). В 2-х и 3-х %-ном – через 15 сут, при pH ≈ 10 в 2-х %-ном и pH ≈ 9 в 3-х %-ном растворе.

Видимо, при взаимодействии бетона с водным раствором соляной кислоты осуществляется деструкция гидросиликата кальция, а также иных гидратных фаз с получением Ca(OH)₂, растворимость которого при температуре 18-20 °C составляет 1,1 г/л. Гидроксид кальция переносится в окружающую среду, и это является причиной увеличения pH раствора.

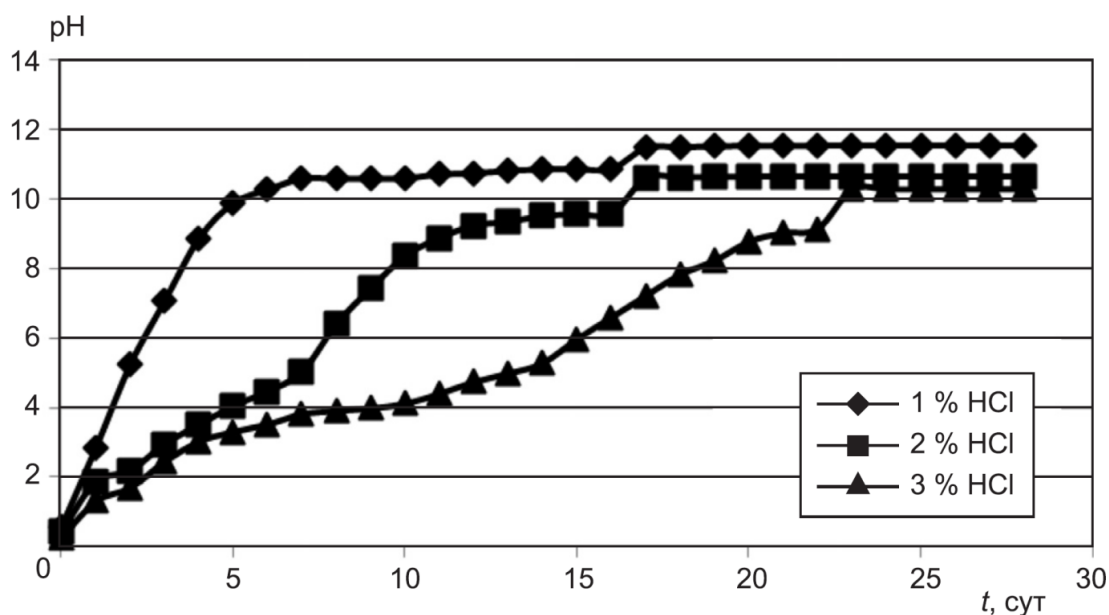


Рис. 4.2. Динамика изменения pH среды при экспонировании цементного камня в растворах HCl разной концентрации в течение 28 суток при содержании цеолитосодержащей породы 20 %. Диаметр частиц ЦСП – 0,315 мм

Получившееся соединение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ частично нейтрализуется HCl . Следовательно, рН раствора с ростом концентрации кислоты снижается. Снижение рН раствора может совершаться также из-за повышения содержания ЦСП и микрокремнезёма в цементном камне. В высокоосновном связующем содержится около 65 % CaO , а в ЦСП Атяшевского месторождения – до 7,16 %. Из-за этого, если повысить степень наполнения ЦСП до 30 % от массы цемента отмечается понижение рН до 9 вместо 11. CaCl_2 , выделившийся в результате реакции гидроксида кальция с кислотой, неплохо растворяется в воде, оттого почти целиком вымывается из пор материала и сильно не влияет на равновесный баланс системы «бетон – кислота». Разрушение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является причиной новообразования геля кремнекислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отличающегося слабой растворимостью в воде (около 0,01 г/л) относительно гидроксида кальция. Следовательно, практически целиком гель кремнекислоты остается в порах бетона, что является причиной частичного их закупоривания (кольматации). Получается, что коррозионный процесс становится в некоторый момент самотормозящимся [111]. Чем больше образуется геля кремнекислоты, тем интенсивнее тормозится коррозионный процесс во времени, однако полностью он не останавливается [102].

Полученные данные подтверждают графики изменения прочности на растяжение при изгибе цементных композитов, наполненных микрокремнезёмом (рис. 4.3-4.4).

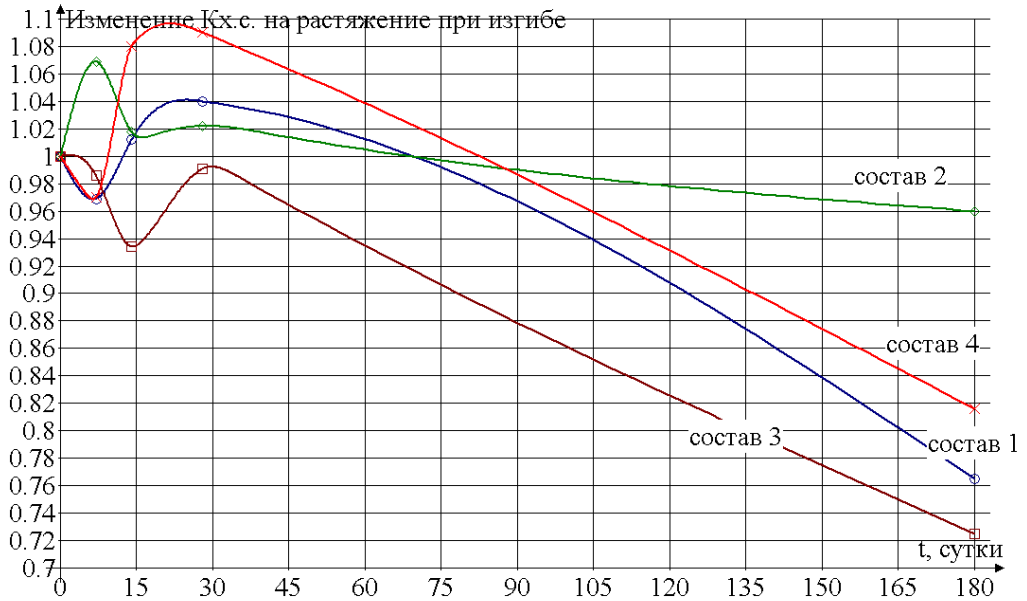


Рис. 4.3. Относительное изменение прочности на растяжение при изгибе различных цементных композиций после экспонирования в 1 %-ном растворе HCl

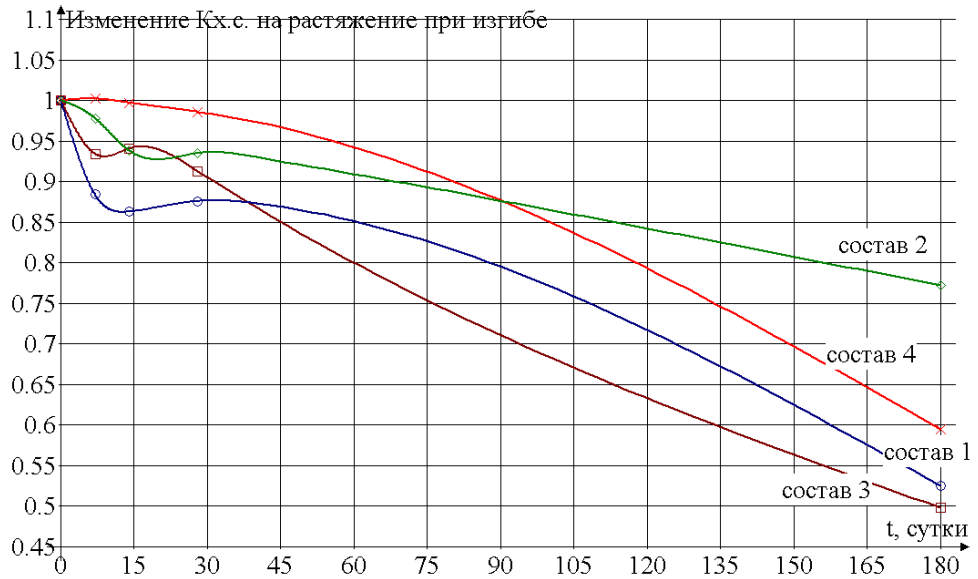


Рис. 4.4. Относительное изменение прочности на растяжение при изгибе различных цементных композиций после экспонирования в 3 %-ном растворе HCl

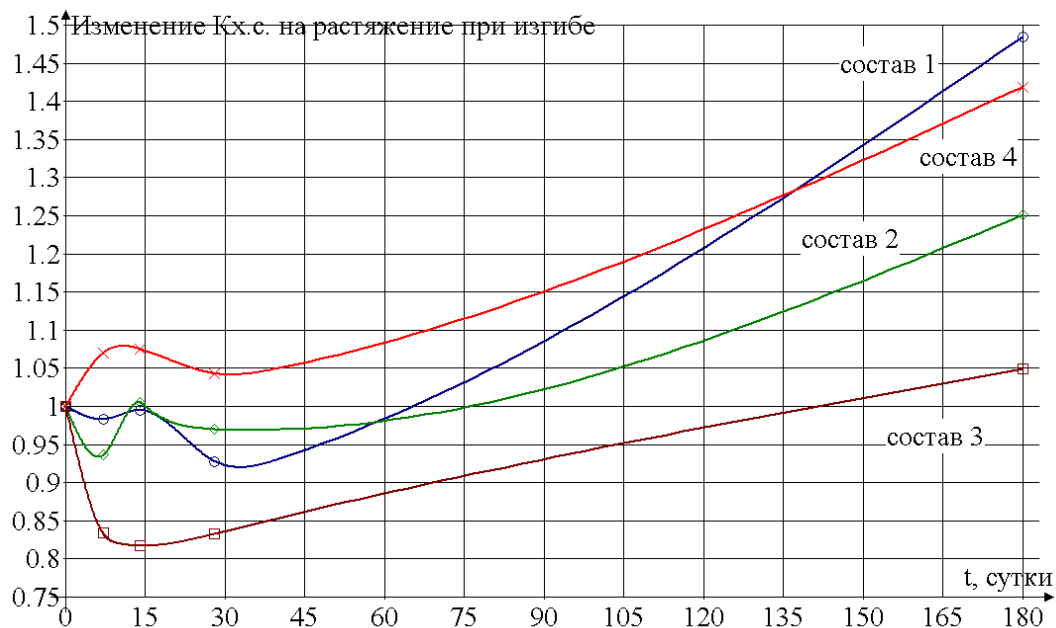


Рис. 4.5. Относительное изменение прочности на растяжение при изгибе различных цементных композиций после экспонирования в 25 %-ном растворе NaCl

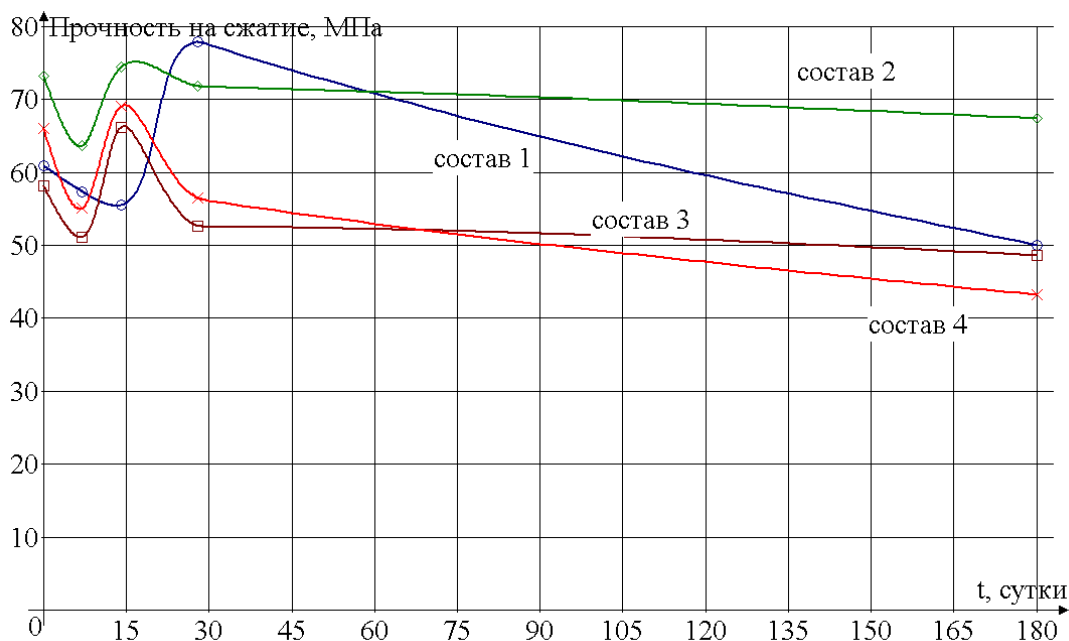


Рис. 4.6. Изменение прочности на сжатие различных цементных композиций после экспонирования в 1 %-ном растворе HCl

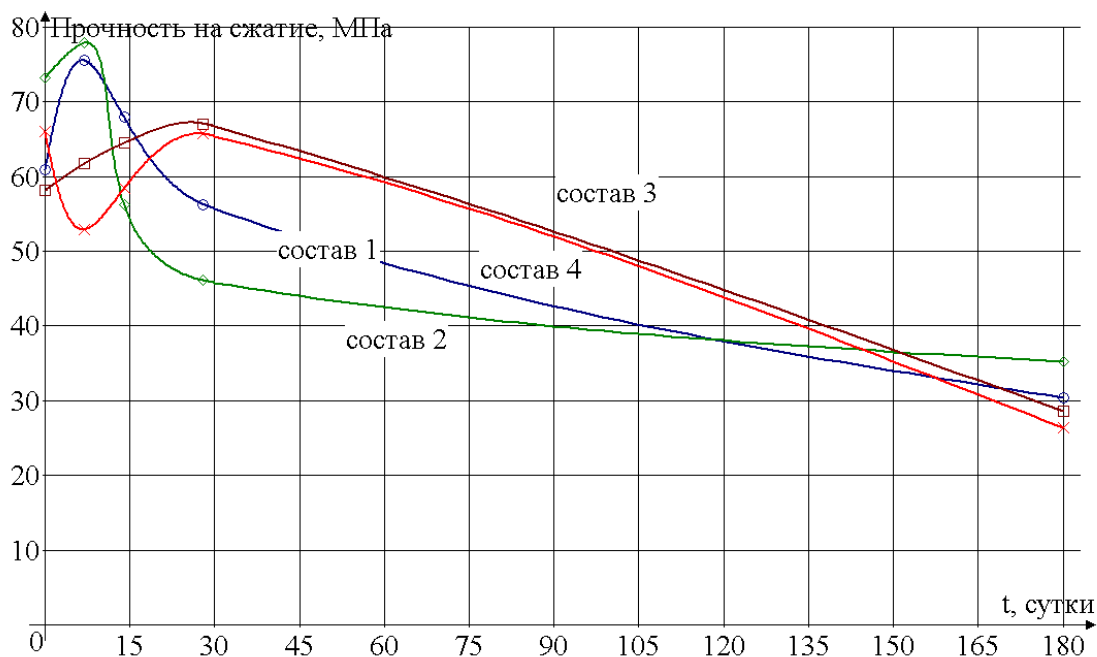


Рис. 4.7. Изменение прочности на сжатие различных цементных композиций после экспонирования в 3 %-ном растворе HCl

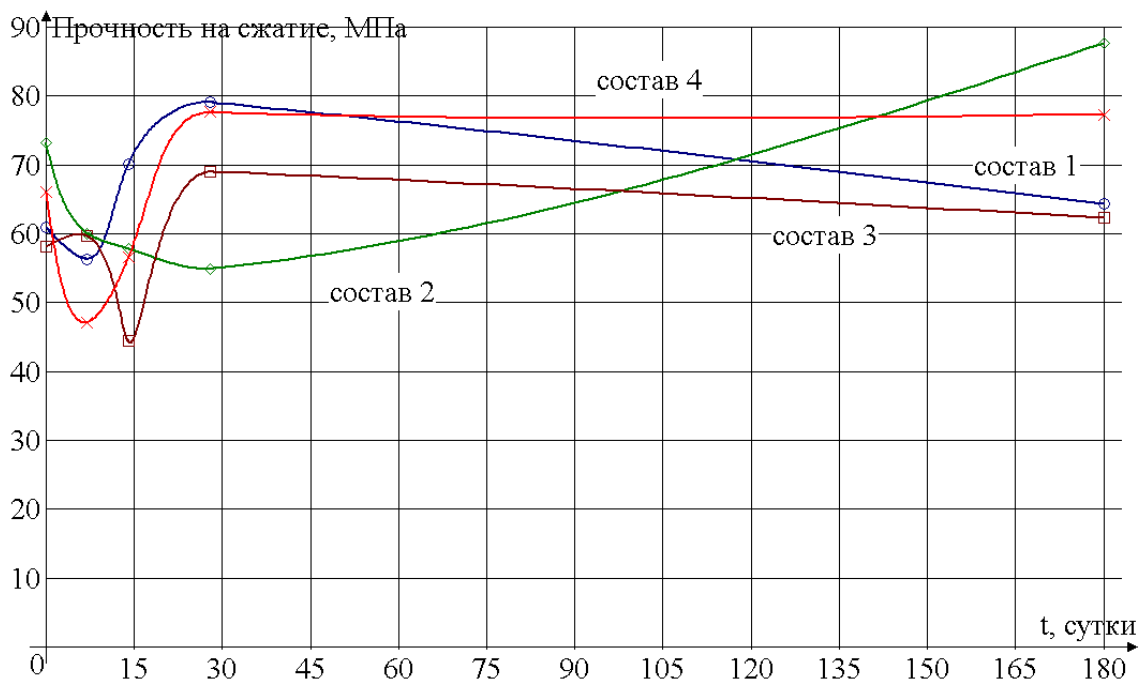


Рис. 4.8. Изменение прочности на сжатие различных цементных композиций после экспонирования в 25 %-ном растворе NaCl

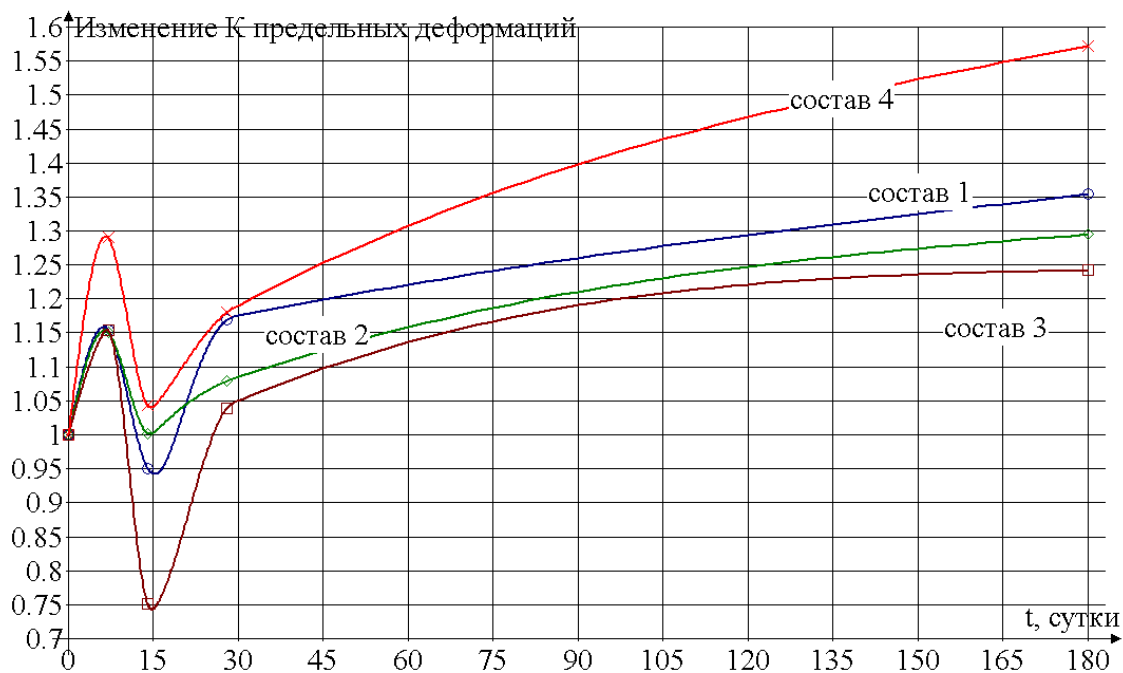


Рис. 4.9. Изменение коэффициента предельных деформаций цементных композиций во времени при экспонировании в 1 %-ном растворе HCl

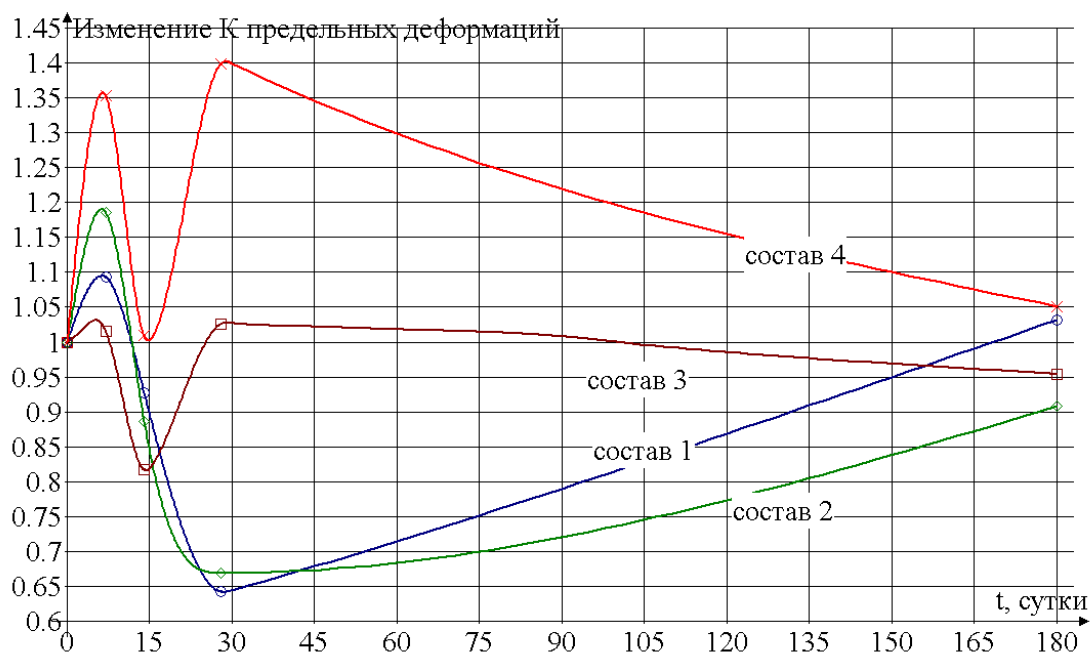


Рис. 4.10. Изменение коэффициента предельных деформаций цементных композиций во времени при экспонировании в 3 %-ном растворе HCl

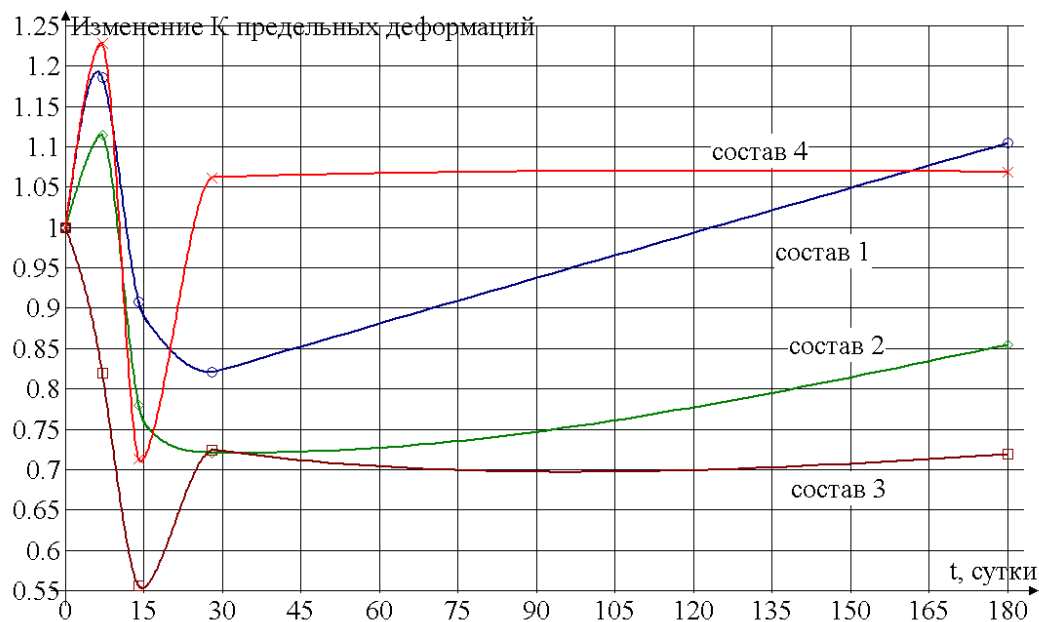


Рис. 4.11. Изменение коэффициента предельных деформаций цементных композиций во времени при экспонировании в 25 %-ном растворе NaCl

На рис. 4.3–4.5 представлены графики, показывающие зависимость $K_{x,c}$ на растяжение при изгибе от длительности экспонирования в 1 %-ном и 3 %-ном растворах HCl и 25 %-ном растворе NaCl для различных составов цементных композиций. Изменение прочности на сжатие образцов при экспонировании в этих же водных агрессивных средах изображено на рис. 4.6–4.8.

Изменение коэффициента предельных деформаций изображено на рис. 4.9–4.11. Коэффициент предельных деформаций определяется отношением предельных деформаций испытанной на сжатие серии образцов после выдержки в среде к предельным деформациям серии образцов, не погружавшихся в среду.

Согласно результатам эксперимента в результате экспонирования цементных композиций в 1 %-ном растворе HCl в течение 180 суток у различных составов зафиксировано падение прочности на растяжение при изгибе на 4–27,5 %; снижение прочности на сжатие составило 8–34,5 %. Коррозия образцов в 3 %-ном растворе HCl явилась причиной деградации в виде падения прочности на растяжение при сжатии на 22,8–50,5 % и уменьшения прочности на сжатие на 50,1–60,1 % в зависимости от состава.

Выдержка образцов в 25 %-ном 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, а также отсутствием процессов попеременного замораживания – оттаивания и насыщения – высушивания.

На рис 4.12-4.14 приведены сорбционные кривые для образцов цементных композитов. Вполне очевидно, что процесс накопления кремниевой кислоты наиболее интенсивно наблюдается в 1 %-ном растворе HCl и продолжается 14 суток.

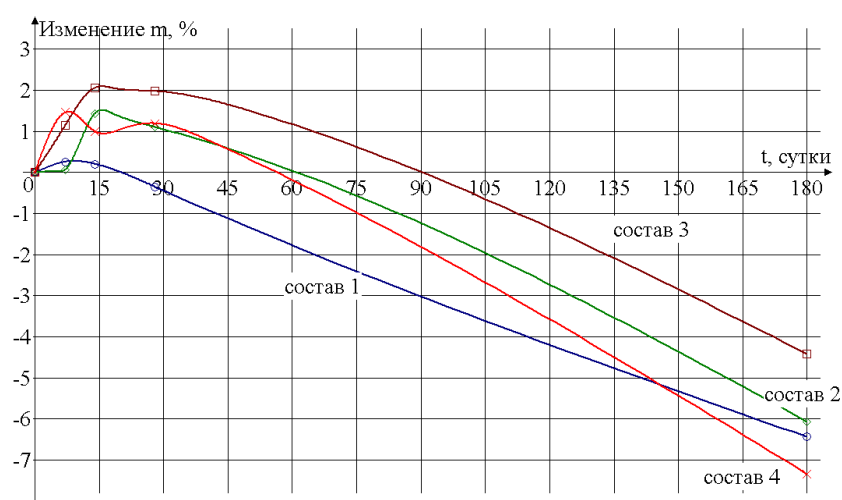


Рис. 4.12. Сорбционные кривые для различных цементных композитов, выдержанных в 1 %-ном растворе HCl

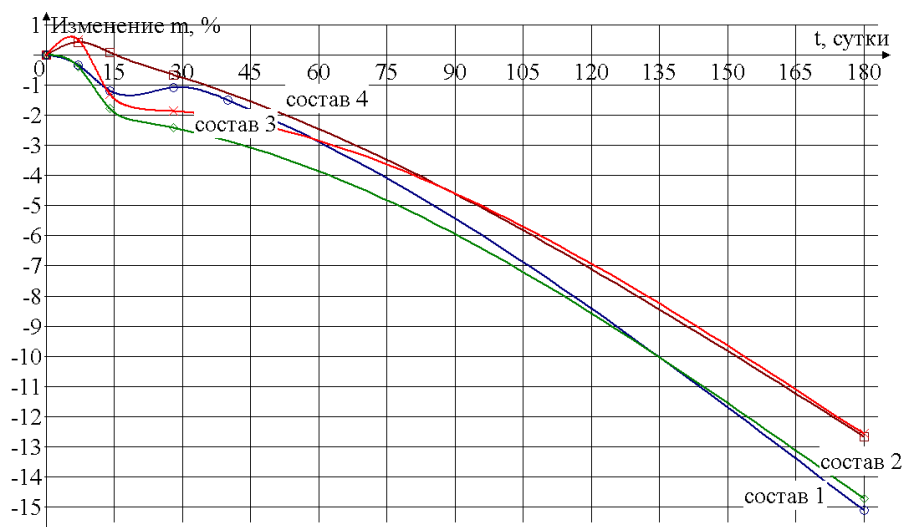


Рис. 4.13. Сорбционные кривые для различных цементных композитов, выдержанных в 3 %-ном растворе HCl

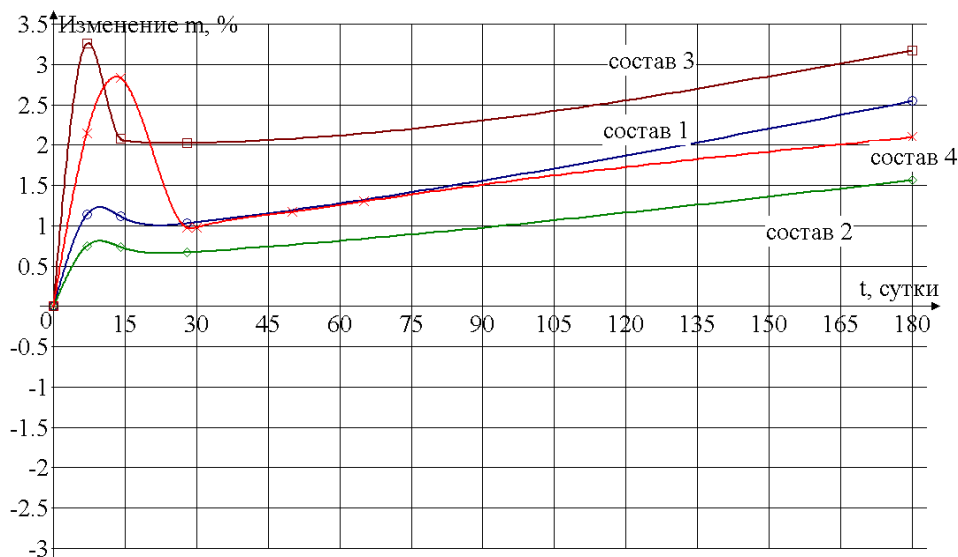


Рис. 4.14. Сорбционные кривые для различных цементных композитов, выдержанных в 25 %-ном растворе HCl

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. 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. Этот эффект отмечается подобным образом и при испытании образцов с наполненностью ЦСП на уровне 20 % (см. рис. 4.15). На 14-е сутки экспонирования цементных композитов в 1%-ном растворе серной кислоты прочность составила 35,9 МПа. Дальнейшее накопление объема геля кремнекислоты влечёт за собой разрыв пор, и, следовательно, нарушение структуры и снижение прочности.

В табл. 4.8 приведены данные по изучению фильтрата после экспонирования цементного камня, наполненного ЦСП, в растворах HCl разной концентрации. Результаты анализа фильтрата выявили большее содержание количества ионов Fe^{3+} и Ca^{2+} и меньшее – ионов Al^{3+} и Mg^{2+} . Вместе с тем

количество ионов Fe^{3+} и Ca^{2+} повышается с ростом концентрации кислоты и временем взаимодействия цементного камня с кислотой [111].

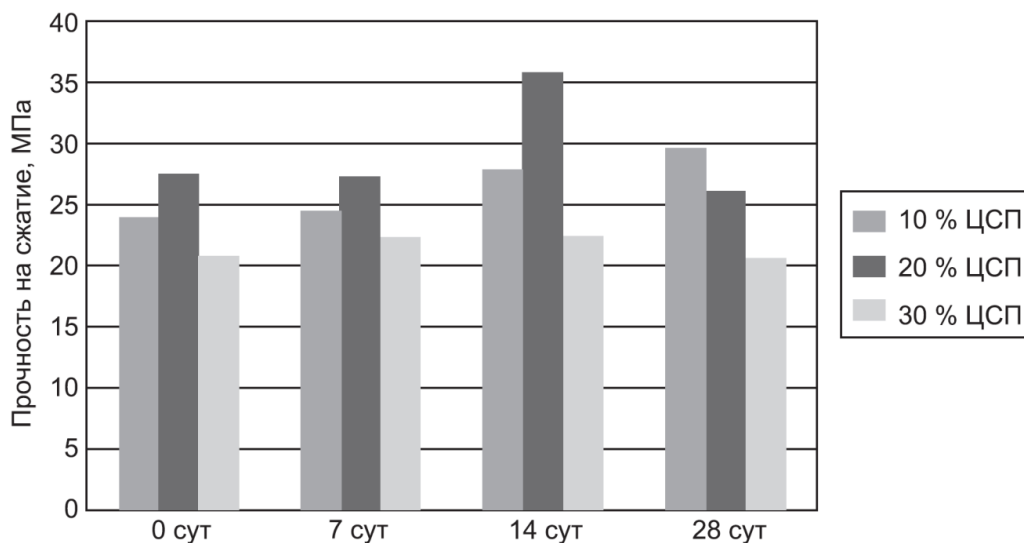


Рис 4.15. Влияние уровня наполненности ЦСП на прочность цементных композитов, выдержанных в 1%-ном растворе HCl

Таблица 4.8

Результаты исследования фильтрата ($n = 3$; $t_{p,f} = 4,3$; $p = 0,95$)

t, сут	ЦСП, %	(HCl), W, %	C(Ca ²⁺)		ЦСП, %	C(Fe ³⁺)		ЦСП, %	C(Ca ²⁺)		C(Fe ³⁺)
			мг/л			мг/л			мг/л		
7	10	1	1,492± 0,003	0,470± 0,005	20	1,843± 0,006	0,090± 0,005	30	1,468± 0,007	0,125± 0,006	
		2	2,347± 0,008	8,915± 0,004		4,027± 0,008	6,780± 0,010		2,562± 0,009	0,250± 0,007	
		3	5,200± 0,008	14,830 ± 0,010		5,393± 0,005	11,421± 0,012		5,005± 0,008	2,625± 0,011	
14	10	1	1,742± 0,007	1,385± 0,009	20	1,698± 0,007	0,205± 0,007	30	1,775± 0,010	Следы	
		2	3,458± 0,009	4,975± 0,007		3,871± 0,008	0,154± 0,006		3,460± 0,007	Следы	
		3	5,586± 0,004	9,160± 0,008		5,626± 0,010	0,674± 0,008		5,543± 0,011	Следы	
28	10	1	1,694± 0,006	0,009± 0,005	20	0,996± 0,012	0,089± 0,009	30	1,927± 0,009	Следы	
		2	3,183± 0,007	0,121 0,009		3,609± 0,019	0,144± 0,007		3,766± 0,006	Следы	
		3	4,427± 0,007	0,177± 0,008		5,148± 0,009	0,182± 0,011		5,677± 0,008	Следы	

Понижение концентрации ионов Fe^{3+} в фильтрате при увеличении длительности взаимодействия и содержания ЦСП до 30 %, скорее всего вызвано переходом ионов Fe^{3+} в осадок. Они образуют плохо растворимое соединение $Fe(OH)_3$ уже при pH, равное 2-3. Весьма вероятно, что увеличение количества ЦСП в бетоне снижает содержание количества железа в цементном камне. В цементе содержание оксида железа равно 4,20 %, в цеолитсодержащей породе же – 2,80 %.

Таблица 4.9

Результаты исследования осадка

t, сут.	ЦСП, %	W(HCl), %	Содержание оксидов, %			
			SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	
7	10	1	44,65	6,65	17,81	
		2	52,26	2,85	24,31	
		3	62,66	3,93	14,96	
28		1	13,48	34,60	3,86	
		2	30,72	17,76	13,87	
		3	44,67	8,38	13,98	
7		20	1	53,95	5,84	15,70
			2	65,31	2,52	13,07
			3	62,66	3,00	8,55
28	1		37,91	19,27	11,64	
	2		57,70	6,62	9,44	
	3		64,35	4,63	8,00	
7	30	1	44,44	5,67	7,37	
		2	45,00	4,02	5,60	
		3	58,99	4,81	4,30	
28		1	27,02	20,16	11,10	
		2	30,90	13,17	4,87	
		3	52,65	6,96	4,03	

Данные элементного анализа осадка, который был получен из цементного камня в процессе его взаимодействия с HCl в результате энергодисперсного рентгеновского микроанализа, показывают, что этот осадок составляют оксиды кремния, алюминия, кальция и железа. В меньшем количестве присутствуют оксиды калия, магния, натрия и титана. Содержание указанных оксидов находится в зависимости от концентрации соляной кислоты, количества ЦСП,

времени воздействия HCl на цементный камень. В табл. 4.9 приведены данные анализа по оксидам, которые имеют существенное значение для понимания процесса взаимодействия наполненного цементного камня и кислотной среды.

Результаты анализа осадка выявили увеличение содержания оксида кремния в осадке при повышении концентрации HCl, и поэтому, с возрастанием концентрации кислоты процесс деструкции бетона интенсифицируется, а также растёт содержание геля кремниевой кислоты, который закупоривает поры в бетоне и способствует образованию осадка вместе с другими оксидами.

Содержание оксида кальция в осадке снижается вместе с повышением концентрации HCl и длительности контакта «бетон – кислота». Это, видимо, случается потому, что гель кремниевой кислоты отчасти закупоривает поры бетона, который, в свою очередь, делается менее проницаемым для ионов Ca^{2+} . Понижение содержания оксидов кальция и железа в осадке вызвано увеличением содержания ЦСП в бетоне. В ЦСП содержание упомянутых компонентов меньше, чем в цементном вяжущем.

Методика растровой электронной микроскопии сделала возможным установление структуры осадков. Зафиксировано, что отложение новообразования совершается в местах, где присутствуют дефекты в цементном камне. При экспонировании цементного камня со наполненностью цеолитосодержащей породой 10 % присутствуют отложения объемные, неравномерные с пустотами и трещинами. С повышением содержания ЦСП до 30 % масса осадка повышается. Осадок объемный и рыхлый, так как его составляют оксиды, имеющие аморфную структуру.

В результате воздействия HCl на цементный камень образовывается кальциевая соль и аморфные бесвязные массы. Получившиеся соединения, которые растворимы в воде, вымываются ею из бетона, нерастворимые же сохраняются в форме рыхлых масс.

Следовательно, на прочность цементного камня оказывает влияние концентрация агрессивной среды и уровень наполненности. Чем

концентрированное кислота, тем интенсивнее происходит процесс разрушения цементного камня (рН-фактор). Для того, чтобы замедлить коррозионные процессы, нужно добавлять наполнители, тем не менее, степень наполненности цементного камня микрокремнезёмом или ЦСП не должна превышать 20 % [111].

Разный характер изменения физико-механических характеристик цементных композиций обуславливается различными скоростями химических превращений, реакционной способностью содержащихся компонентов и их соотношением. После 28-суточного периода экспонирования в кислотной среде характер изменения прочностных свойств стабилизируется и принимает затухающее направление.

Действие кислот и солей на цементные композиции носит как физический, так и химический характер, т. е. изменение свойств материала происходит как за счёт адсорбции агрессивных жидкостей, так и за счёт химической деструкции цементного камня.

Характер разрушения образцов, выдержанных в солевом растворе более хрупкий в отличие от образцов с образовавшимися на поверхности рыхлыми массами, выдержанных в растворе HCl.

Большая стойкость цементных композиций к концентрированному раствору NaCl, чем к раствору HCl, объясняется меньшей реакционной способностью составляющих материалов, а также, видимо, тем, что процессы хлорирования и массопереноса в среде NaCl наиболее интенсивны в первый месяц выдержки, а затем постепенно стабилизируются.

Исследование более показательных типов химической коррозии выявило то, что по большому счёту большинство из них согласовано с наличием в цементном камне свободной извести. Поэтому росту коррозионностойкости материала содействуют меры, которые обеспечивают в составе понижение содержания гидроксида кальция. Среди таких мер: перемена минералогического состава цементного клинкера, ввод в состав добавок, которые содержат активный микрокремнезём, правильный подбор вяжущих

компонентов в составе растворов. Значительным моментом коррозионной защиты служит также увеличение плотности материала. Содействуют росту коррозионостойкости цементного камня специальные полимерные и иные добавки, а также нанесение защитных покрытий.

Перенос хлорид-ионов с поверхности в объём материала явление достаточно сложное и, возможна реализация как фазового, так и диффузионного механизма. Поэтому для описания кинетики и продвижения агрессивной среды в глубь изделия используем модель обобщённой проводимости, согласно которой величина потока I прямо пропорциональна градиенту субстанции ω

$$I = -D_m \text{grad}(\omega) \quad (4.6)$$

где D_m - коэффициент (показатель) эффективной проводимости.

Известно, что уравнение (4.6) переноса субстанции (жидкости, теплоты, энергии и т.д.) можно представить дифференциальным уравнением вида:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = -D_m \frac{\partial^2 \omega}{\partial^2} \quad (4.7)$$

Решения уравнения (4.7) известны [102, 116] при различных граничных условиях, и они дают возможность определить коэффициенты эффективной проводимости по формулам:

$$D_m = \frac{a^2}{k^2(\xi)t}; \quad F_0 < 0,1 \quad (4.8)$$

$$D_m = \left[\ln \frac{8}{\pi} - \ln \frac{\omega_0 - \omega(t)}{\omega_0} \right] \frac{4R^2}{\pi^2 t}; \quad F_0 > 0,1 \quad (4.9)$$

где $F_0 = \frac{D_m t}{R^2}$ – критерий Фурье; $k(\xi)$ – коэффициент, величина которого может быть равной 0,1 из условия инструментальной точности определения значения a ; a – координата (граница) области деградации композита; ω_0 – предельная сорбционная ёмкость; $\omega(t)$ – концентрация агрессивной среды в момент времени t ; R – характерный размер.

Метод определения коэффициента D_m по формуле (4.8) называется индикаторным (т. к. a – граница области продвижения среды определяется с

применением индикаторов); по формуле (4.9) сорбционным (т. к. определяется по кривым сорбции).

С. Б. Ратнер предложил для описания процесса сорбции применять дробно-линейную функцию вида:

$$\omega(t) = \frac{\omega_0 t}{t_0 + t} \quad (4.10)$$

где t_0 – кинетическая характеристика процесса сорбции.

Функция (4.10) легко преобразуется в линейное уравнение вида:

$$\frac{1}{\omega(t)} = \frac{1}{\omega_0} + \left(\frac{t_0}{\omega_0}\right) \frac{1}{t} \quad (4.11)$$

Тогда по сорбционным кривым строятся графики в осях $\frac{1}{\omega(t)} - \frac{1}{t}$, которые имеют линейный вид и дают возможность определить параметры ω_0 и t_0 .

Определив экспериментально предельную сорбционную ёмкость из уравнения (4.9) легко определить значения D_m . Для этого зададимся значением $\frac{\omega(t)}{\omega_0}$, равным, например, 0,3%. По кривой сорбции находим время $t_{0,3}$, соответствующее $\frac{\omega(t)}{\omega_0} = 0,3$. Подставляем эти значения в формулу (4.9) и находим D_m .

Химическое сопротивление композитов принято оценивать с помощью коэффициента химического сопротивления. Сопротивление химическому разрушению связей в композитах принято [116] описывать кинетическим уравнением вида:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -k c^n \omega_0^m \quad (4.12)$$

где c – относительное количество работоспособных связей в единице объёма композита; n, m – порядок реакций $n = m = 1$.

Тогда из решения уравнения (4.11) коэффициент химического сопротивления будет равен:

$$K_{x.c.} = \frac{c(t)}{c(0)} = \frac{\sigma(t)}{\sigma(0)} = \exp \{-k \omega_0 t\} \quad (4.13)$$

Коэффициент « k » определяется по экспериментальным данным.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований, применяя для анализа полученные зависимости (4.8)-(4.13).

В таблице 4.10 приведены экспериментальные данные изменения координаты фронта деградации при экспонировании цементного композита в 1 и 3 %-ных растворах соляной кислоты.

Таблица 4.10

Координаты фронта деградации и значения
эффективного коэффициента D_m

Среда	Состав	Время экспонирования, суток	Координата a , $\text{м} \times 10^3$	a^2 , $\text{м}^2 \times 10^6$	t, час	D , $\text{м}^2/\text{час} \times 10^6$
1 % HCl	1.1	14	0,3	0,09	336	-
		28	0,6	0,36	672	-
		180	1,5	2,25	4320	0,05
	1.2	14	0,3	0,09	336	-
		28	0,6	0,36	672	-
		180	2,4	5,76	4320	0,13
	1.3	14	0,3	0,09	336	-
		28	0,6	0,36	672	-
		180	2,6	6,76	4320	0,16
	1.4	14	0,3	0,09	336	-
		28	0,6	0,36	672	-
		180	3,8	14,4	4320	0,33
3 % HCl	2.1	14	0,3	0,09	336	-
		28	0,6	0,36	672	-
		180	0,4	0,16	4320	0,37
	2.2	14	0,3	0,09	336	-
		28	0,6	0,36	672	-
		180	3,5	12,2	4320	0,28
	2.3	14	0,3	0,09	336	-
		28	0,6	0,36	672	-
		180	4,7	22,1	4320	0,5
	2.4	14	0,3	0,09	336	-
		28	0,6	0,36	672	-
		180	4,5	20,2	4320	0,47

Показатели химического сопротивления цементных композитов

№ сост.	Среда	Сорбционная ёмкость m_0 , %	Коэф-т диффузии D , $m^2/час \cdot 10^6$		$K_{х.с.}^*$ (180 суток)
			Индикатор.	Сорбцион.	
1	1 % HCl	0,5	0,05	2,9	0,76/0,82
2	1 % HCl	1,5	0,13	3,5	0,96/0,95
3	1 % HCl	2,5	0,16	2,9	0,72/0,85
4	1 % HCl	1,1	0,33	3,0	0,82/0,65
1	25 % NaCl	3,3	-	0,4	1,49/1,05
2	25 % NaCl	2,5	-	0,3	1,25/1,2
3	25 % NaCl	3,3	-	0,9	1,05/1,07
4	25 % NaCl	2,5	-	0,6	1,42/1,17
1	3 % HCl	-	0,37	-	0,53/0,5
2	3 % HCl	-	0,28	-	0,77/0,48
3	3 % HCl	-	0,5	-	0,5/0,49
4	3 % HCl	-	0,47	-	0,6/0,4

* Числитель – по прочности на растяжение при изгибе; знаменатель – по прочности на сжатие

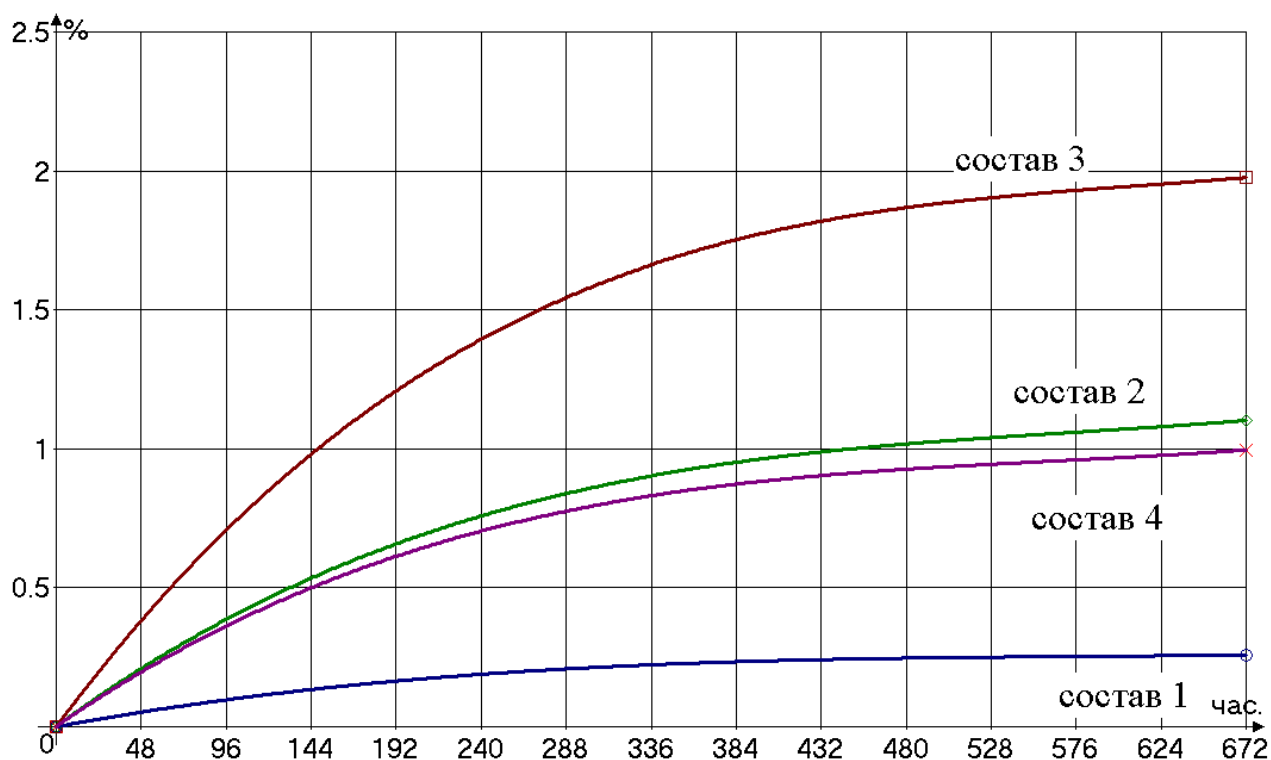


Рис. 4.16. График кривых сорбции цементных композитов

в 1 %-ном водном растворе HCl

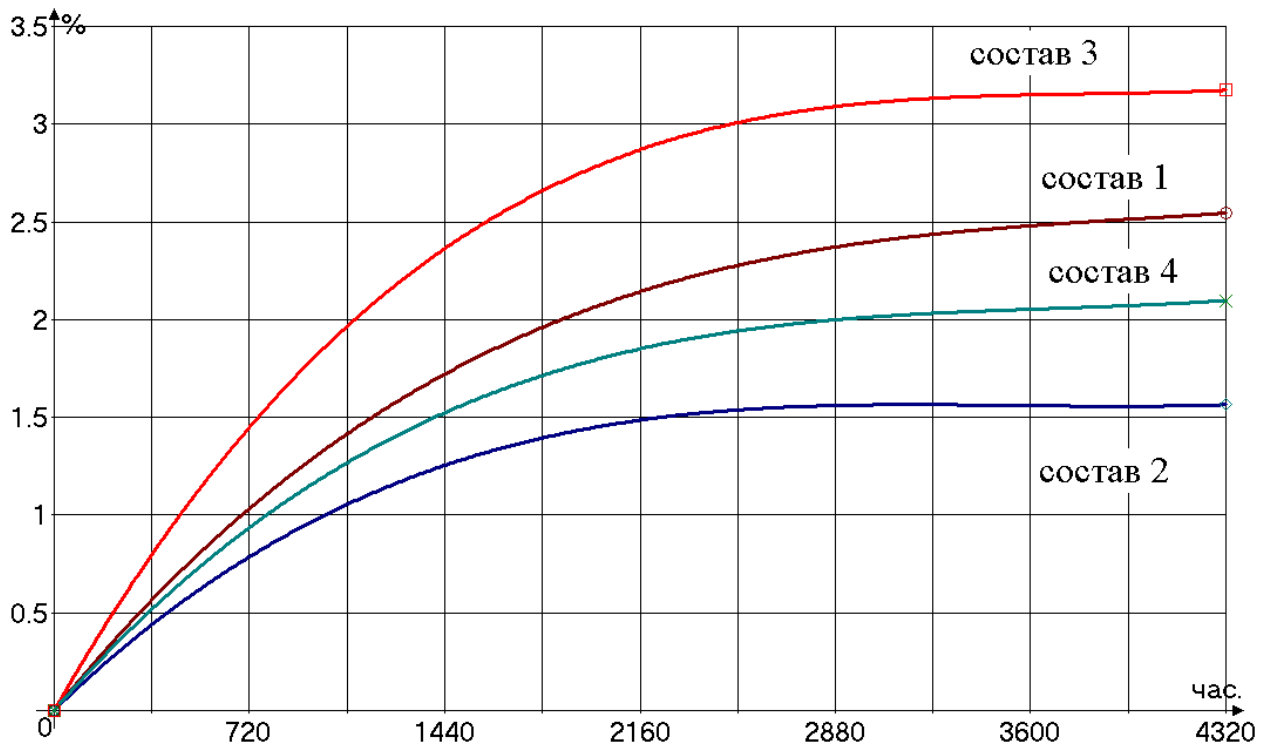


Рис. 4.17. График кривых сорбции цементных композитов в 25 %-ном водном растворе NaCl

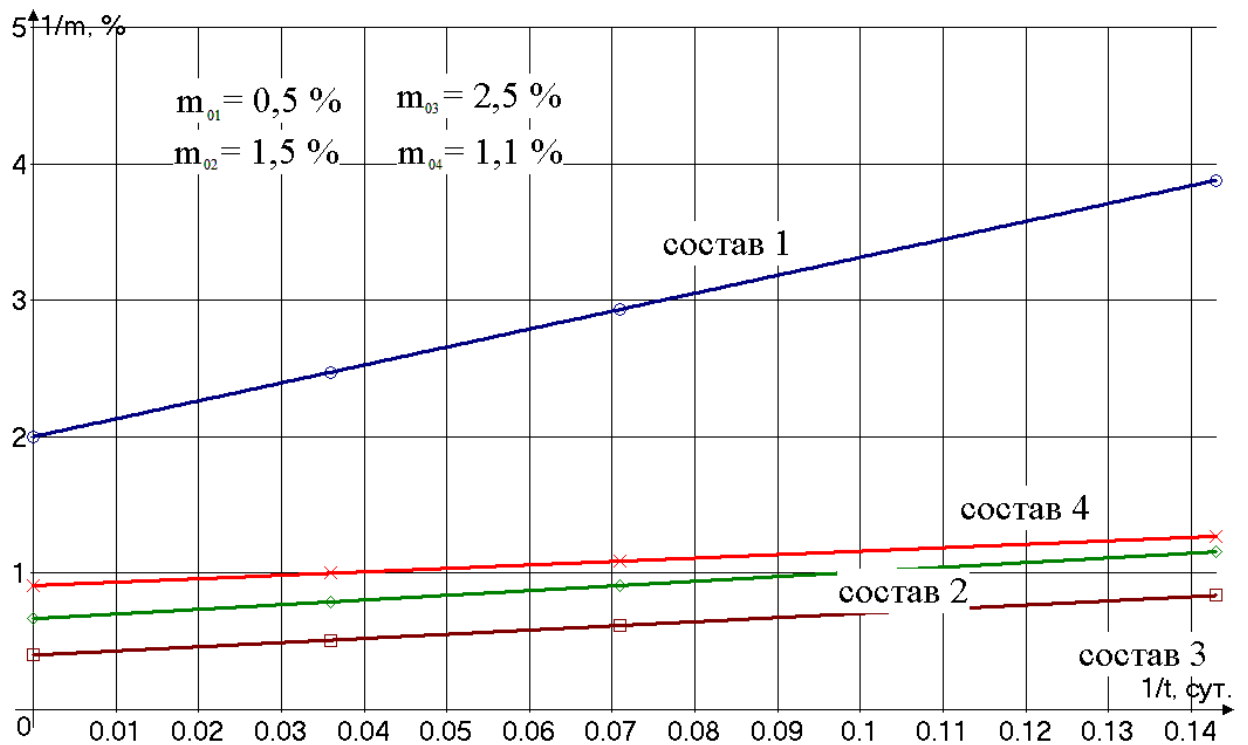


Рис. 4.18. Определение сорбционной ёмкости m_{0i} цементных композитов в 1 %-ном водном растворе HCl

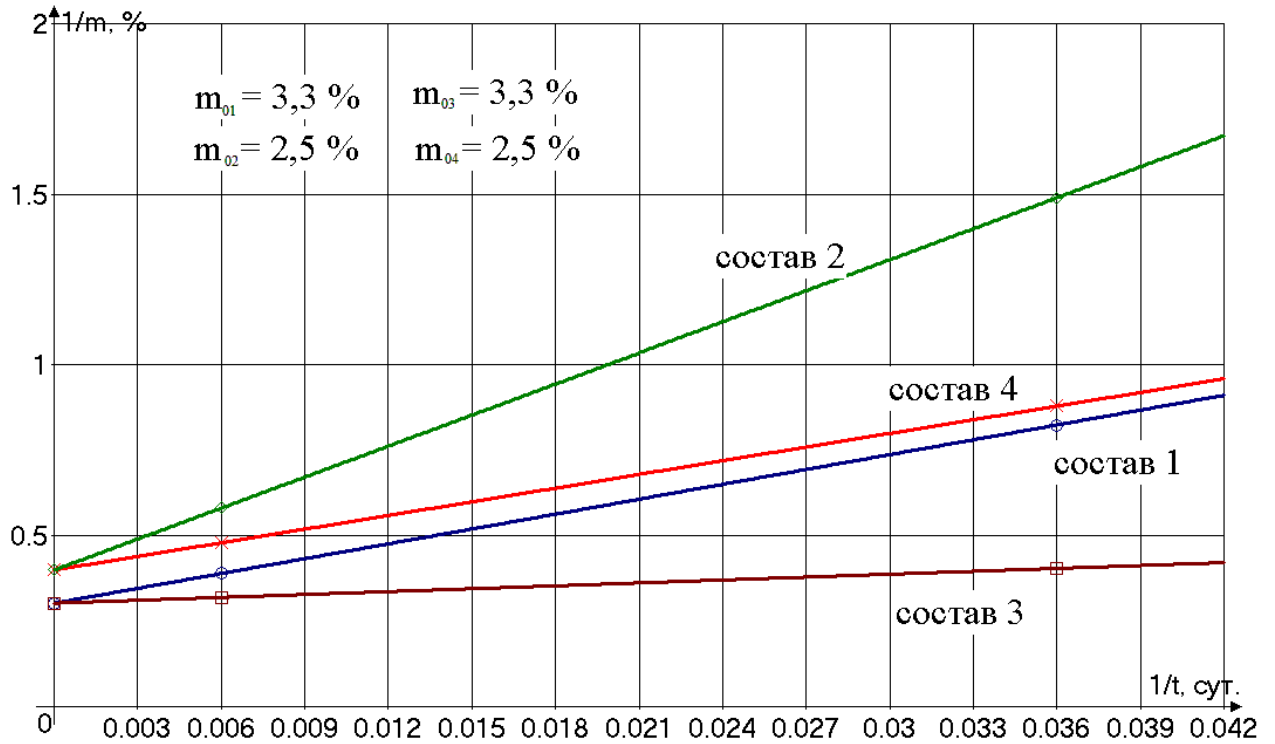


Рис. 4.19. Определение сорбционной ёмкости m_{0i} цементных композитов в 25 %-ном водном растворе NaCl

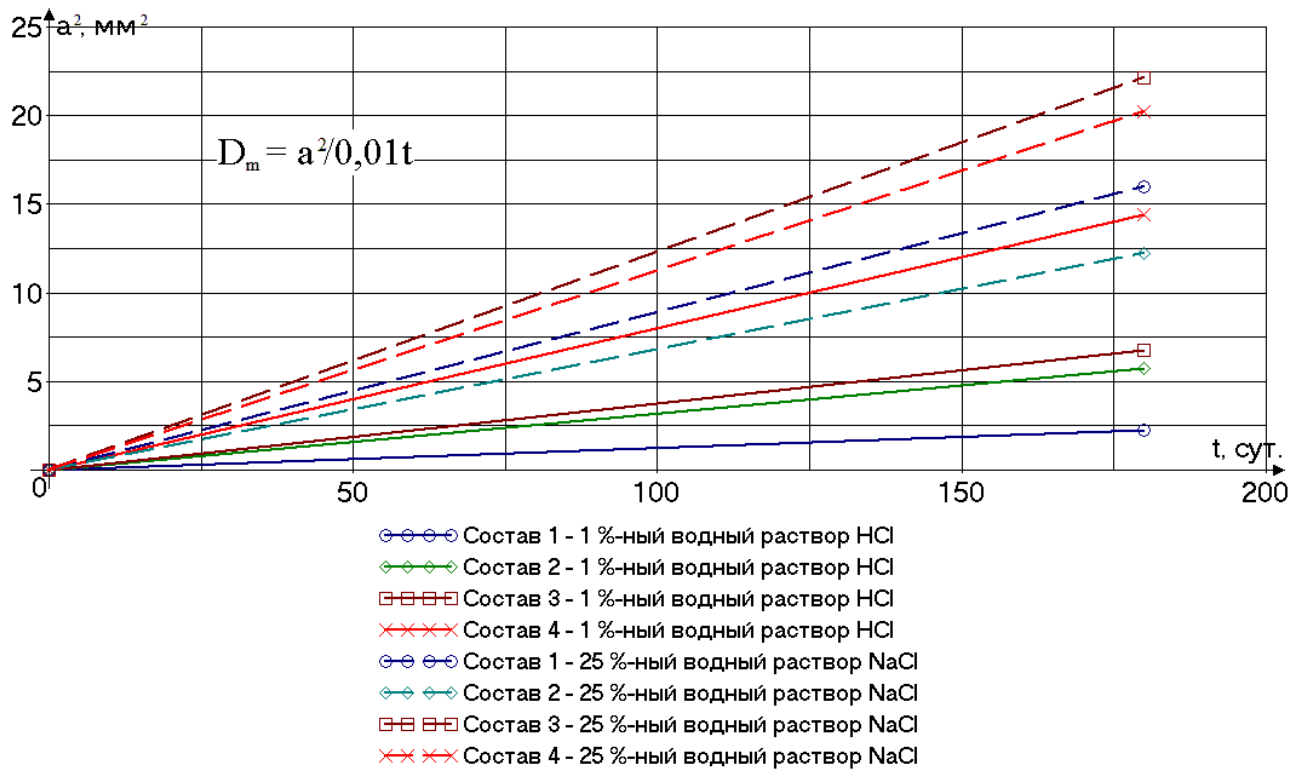


Рис. 4.20. Изменение глубинного показателя во времени

В табл. 4.11 и на рис. 4.16-4.20 приведены результаты обработки экспериментальных данных и показатели химического сопротивления цементных композитов. Из анализа полученных результатов следует: применение в качестве пластификатора Хидетала-ГП-9 γ обеспечивает более оптимальные показатели химического сопротивления.

4.3. Влияние крупности песчаного заполнителя на свойства бетона

Песок является мелким заполнителем и в бетонной смеси более плотно взаимосвязан с цементным тестом, образуя с ним растворную часть. Чем больше песка добавляется в смесь, тем большей (при других равных условиях) получается вязкость растворной части (вязкость требуется для сохранения крупного заполнителя во взвешенном состоянии, чтобы избежать расслаивания смеси), тем меньшим получится расход цемента. Тем не менее, чрезмерное количество песка приводит к падению прочности бетона. Следовательно, необходимо контролировать, чтобы содержание песка было оптимальным [50].

Зерновой (гранулометрический) состав песка определяется наличием в нем зерен разной крупности и находится посредством просеивания средней пробы через сита. Набор из стандартных сит для просеивания песка составляют сита с отверстиями 10; 5; 2,5; 1,25; 0,63; 0,315 и 0,16 мм. Сита с отверстиями 10 и 5 мм предназначены для определения засоренности песка зернами гравия или щебня. Зерен размером более 10 мм должно быть не более 0,5% (по массе), а более 5 мм: в природном – менее 10%, в дробленном из отсевов – до 15, в обогащенных песках – до 5% [50]. Песок для бетона должны составлять зерна разного размера, для того, чтобы межзерновая пустотность была минимальной; чем меньше объем пустот в песке, тем меньше необходимо цемента для получения плотного бетона. Оптимальный зерновой состав песка находится ситовым методом и отличается наличием в нем зерен разного размера. Для приготовления тяжелого бетона рекомендуются крупные и средние пески с модулем крупности 2-3,25. Использовать для бетона мелкие и тем более очень

мелкие пески допускается только после технико-экономического обоснования, целесообразности их применения [131]. С увеличением размера зерен песка прочность бетона при прочих равных условиях возрастает. Это, в частности, связано с уменьшением поверхности контакта зерен песка с цементным камнем. Действительно, при использовании мелкого песка и одной и той же технологии смешивания песка, цемента и воды необходимо добиваться равномерного распределения цементного теста на большей поверхности зерен песка. Практически этого достичь не удастся. В случае применения мелкого песка на качество смешивания влияет и особенность распределения пленок воды на поверхности мелких зерен, т. е. у песков различного зернового состава различна степень разрыхления [95].

Целью эксперимента является: определение зависимости прочностных характеристик мелкозернистого бетона от крупности мелкого заполнителя; изучение эффективности применения поликарбоксилатных пластификаторов в сочетании с добавками на основе микрокремнезёма при использовании в качестве мелкого заполнителя местного материала (Ичалковское месторождение) различных фракций.

Приведены результаты испытаний по определению прочности на сжатие и на растяжение при изгибе мелкозернистых бетонов с применением мелкого заполнителя с модулем крупности 1,7 (Ичалковское месторождение). В эксперименте были использованы фракции 0,16–1,25 включительно и просев через сито № 0,16. В качестве вяжущего был применен портландцемент М500-Д0-Н ОАО «Мордовцемент». Кроме того использовано 2 типа добавок на основе микрокремнезёма (микрокремнезём уплотнённый МКУ-85 Челябинского металлургического комбината и комплексный модификатор бетона МБ 10-01) и 2 вида поликарбоксилатных гиперпластификаторов (Sika ViscoCrete 5 New ST и Sika ViscoCrete 20 HE).

Для проведения эксперимента изготавливались и испытывались образцы-балочки размером 2×2×7 см. Испытания на прочность проходили через 7 суток после изготовления, образцы выдерживались в стандартных условиях.

Полученные в итоге испытаний данные приведены в таблицах 4.12 – 4.15. На рис. 4.21 и 4.22 изображены соответственно зависимости прочности на сжатие и на растяжение при изгибе от крупности мелкого заполнителя.

Таблица 4.12

Результаты испытаний состава 1 (Ц:П = 1:1, МКУ-85 – 10 % от массы цемента, Sika ViscoCrete 5 New ST – 1 % от массы цемента)

Песок – остаток на сите №	В/Ц	Прочность на растяжение при изгибе $R_{изг}$, МПа (7 суток)	Прочность на сжатие $R_{сж}$, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг} / R_{сж}$	Средняя плотность, г/см ³	Динамический модуль упругости E_d , МПа
0	0,3	11,482	56,41	0,204	2,210	31287,66
0,16	0,28	13,134	55,89	0,235	2,290	32334,23
0,315	0,25	13,341	60,69	0,220	2,300	34568,28
0,63	0,25	14,175	58,89	0,241	2,283	33404,09
1,25	0,24	14,718	61,98	0,237	2,307	34278,27

Таблица 4.13

Результаты испытаний состава 2 (Ц:П = 1:1, МБ 10-01 – 10 % от массы цемента, Sika ViscoCrete 5 New ST – 1 % от массы цемента)

Песок – остаток на сите №	В/Ц	Прочность на растяжение при изгибе $R_{изг}$, МПа (7 суток)	Прочность на сжатие $R_{сж}$, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг} / R_{сж}$	Средняя плотность, г/см ³	Динамический модуль упругости E_d , МПа
0	0,29	10,535	59,14	0,178	2,207	31735,02
0,16	0,26	10,265	53,39	0,192	2,178	28225,89
0,315	0,23	12,295	57,68	0,213	2,254	32671,16
0,63	0,23	12,173	50,64	0,240	2,250	31430,22
1,25	0,22	14,169	66,14	0,214	2,332	32678,17

Таблица 4.14

Результаты испытаний состава 3 (Ц:П = 1:1,
Sika ViscoCrete 20 HE – 1 % от массы цемента)

Песок – остаток на сите №	В/Ц	Прочность на растяжение при изгибе $R_{изг}$, МПа (7 суток)	Прочность на сжатие $R_{сж}$, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг}/R_{сж}$	Средняя плотность, г/см ³	Динамический модуль упругости E_d , МПа
0	0,29	10,908	57,28	0,190	2,244	31497,02
0,16	0,27	12,105	62,94	0,192	2,286	32083,88
0,315	0,25	13,515	67,33	0,201	2,332	36233,59
0,63	0,24	13,253	67,79	0,196	2,349	32780,29
1,25	0,24	11,451	64,68	0,177	2,338	29734,44

Таблица 4.15

Результаты испытаний состава 4 (Ц:П = 1:1, МБ 10-01 – 10 % от массы цемента, Sika ViscoCrete 5 New – 1 % от массы цемента)

Песок – остаток на сите №	В/Ц	Прочность на растяжение при изгибе $R_{изг}$, МПа (7 суток)	Прочность на сжатие $R_{сж}$, МПа (7 суток)	$K_{тр} = R_{изг}/R_{сж}$	Средняя плотность, г/см ³	Динамический модуль упругости E_d , МПа
0,16	0,25	10,455	56,19	0,186	2,239	28410,04
0,315	0,25	13,236	58,07	0,228	2,301	31919,26
0,63	0,234	13,258	53,99	0,246	2,296	30971,19
1,25	0,25	12,334	57,47	0,215	2,288	31669,97

Таблица 4.16

Водоцементное отношение для составов в зависимости
от крупности мелкого заполнителя

Песок – остаток на сите №	В/Ц			
	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4
0	0,3	0,29	0,29	-
0,16	0,28	0,26	0,27	0,25
0,315	0,25	0,23	0,25	0,234
0,63	0,25	0,23	0,24	0,25
1,25	0,24	0,22	0,24	0,25

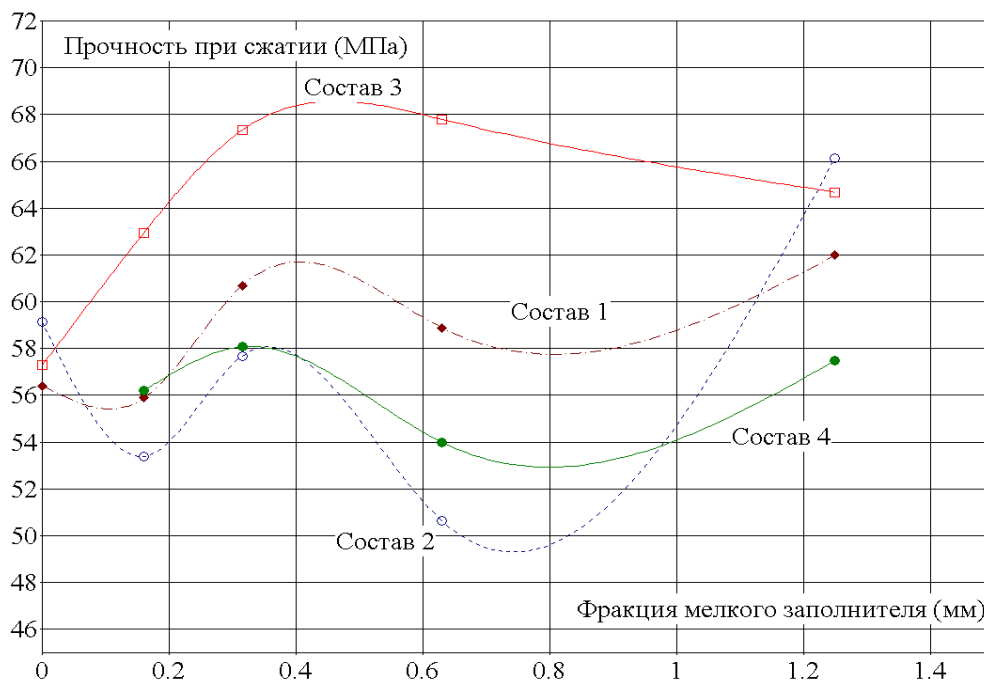


Рис. 4.21. График зависимости прочности на сжатие мелкозернистого бетона от крупности мелкого заполнителя

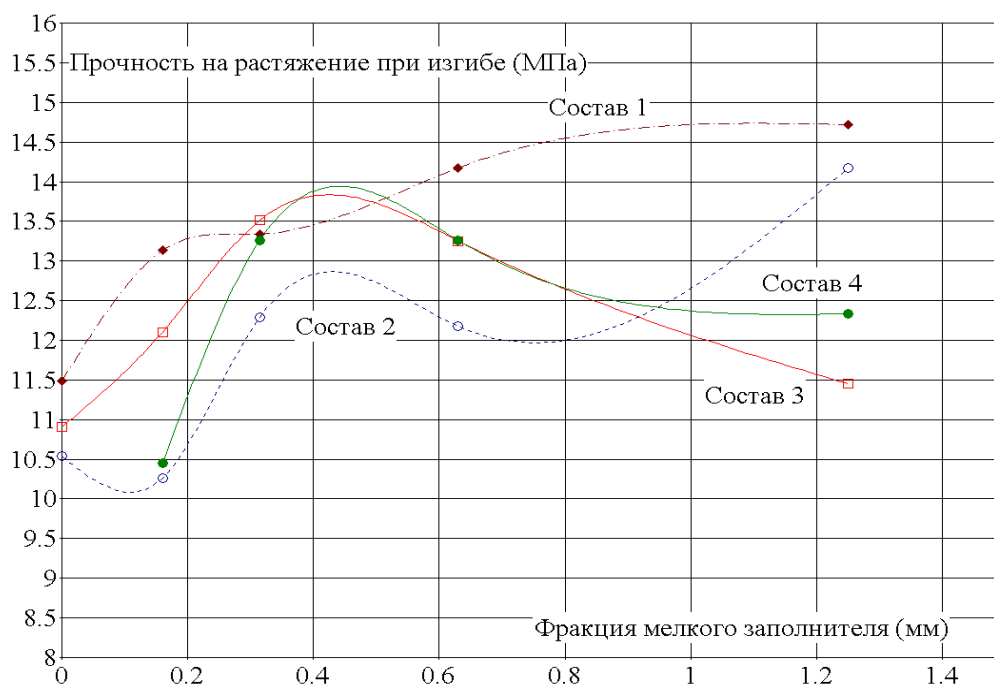


Рис. 4.22. График зависимости прочности на растяжение при изгибе мелкозернистого бетона от крупности мелкого заполнителя

Из выше приведенных графиков видно, что оптимальное значение прочности на сжатие достигается при испытании состава 3 с применением в

качестве мелкого заполнителя фракции 0,63. Максимальное значение предела прочности на растяжение при изгибе показал состав 1 с применением в качестве мелкого заполнителя фракции 1,25. Кроме того стоит отметить, что составы с применением микрокремнезема показывают лучшие результаты при использовании в качестве мелкого заполнителя фракций 0,315 и 1,25, а состав 1 (без микрокремнезёма) при содержании фракций 0,315 и 0,63. Таким образом, при добавлении фракции 0,315 прочность на сжатие у состава 3 больше, чем у состава 2 на 14,3%, состава 4 на 9,9% и состава 1 на 13,7%. При использовании фракции 1,25 показатель прочность на сжатие состава 3 уже меньше, чем у состава 2 на 2,2 %, однако больше, нежели у состава 4 на 6,3 % и состава 1 на 13,1%.

На рис. 4.23-4.26 приведены графики зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для различных составов.

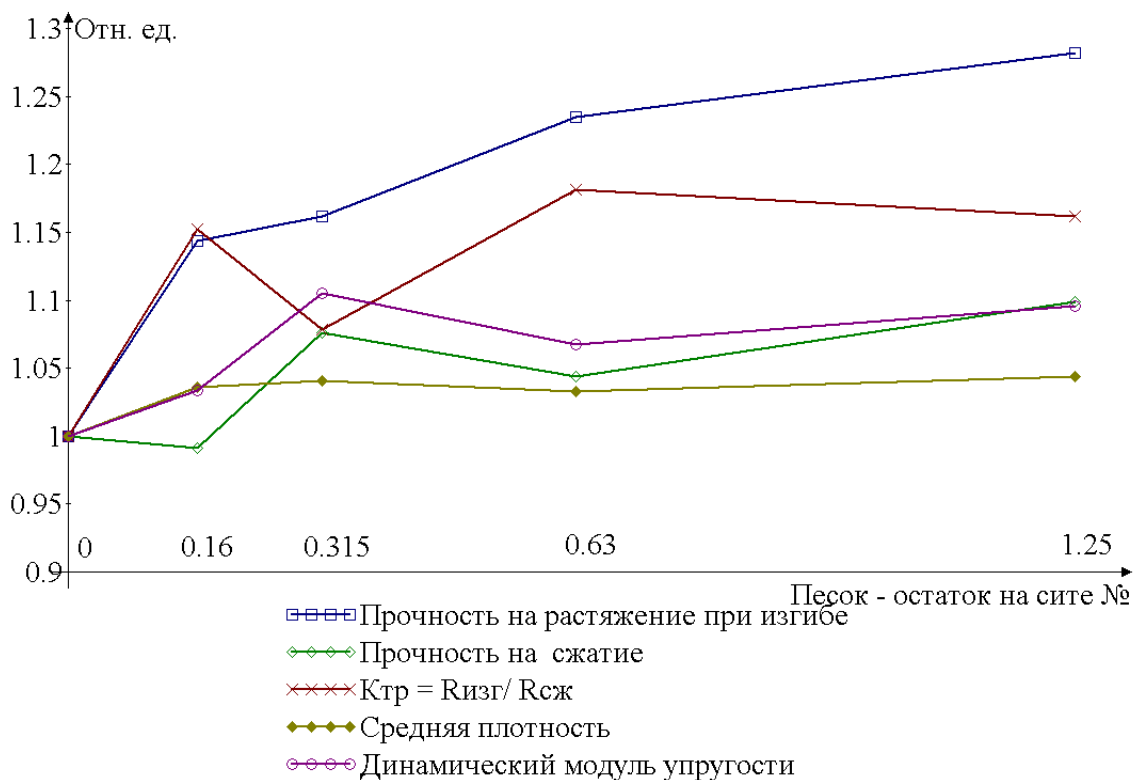


Рис. 4.23. График зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для состава 1

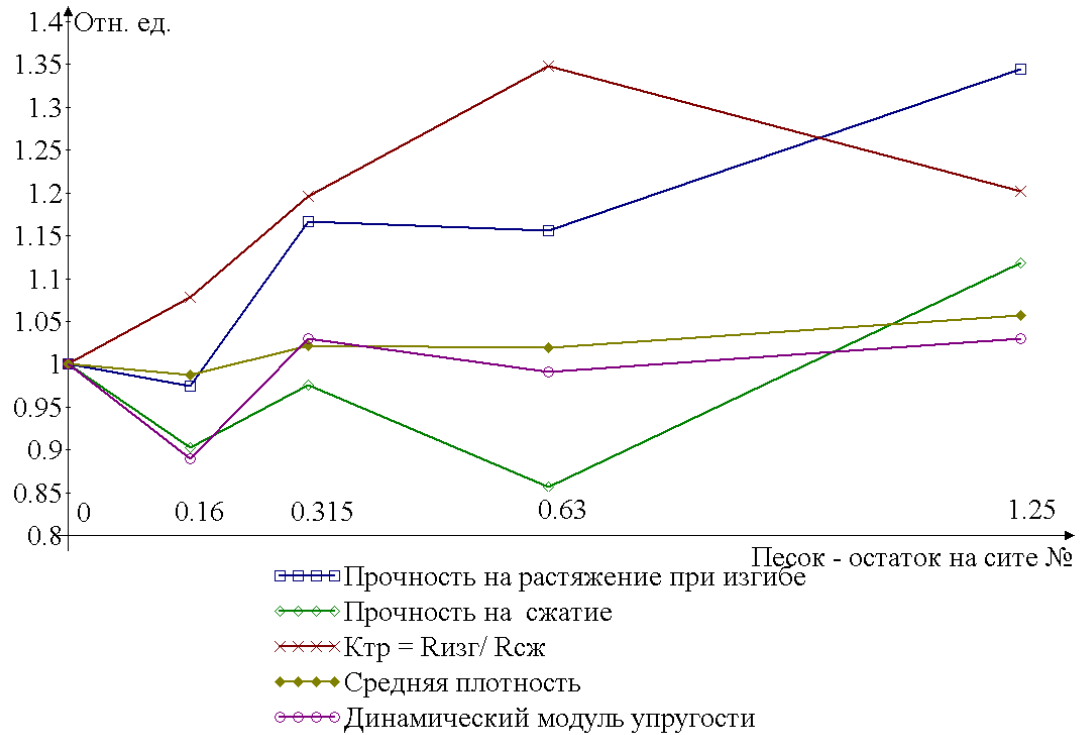


Рис. 4.24. График зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для состава 2

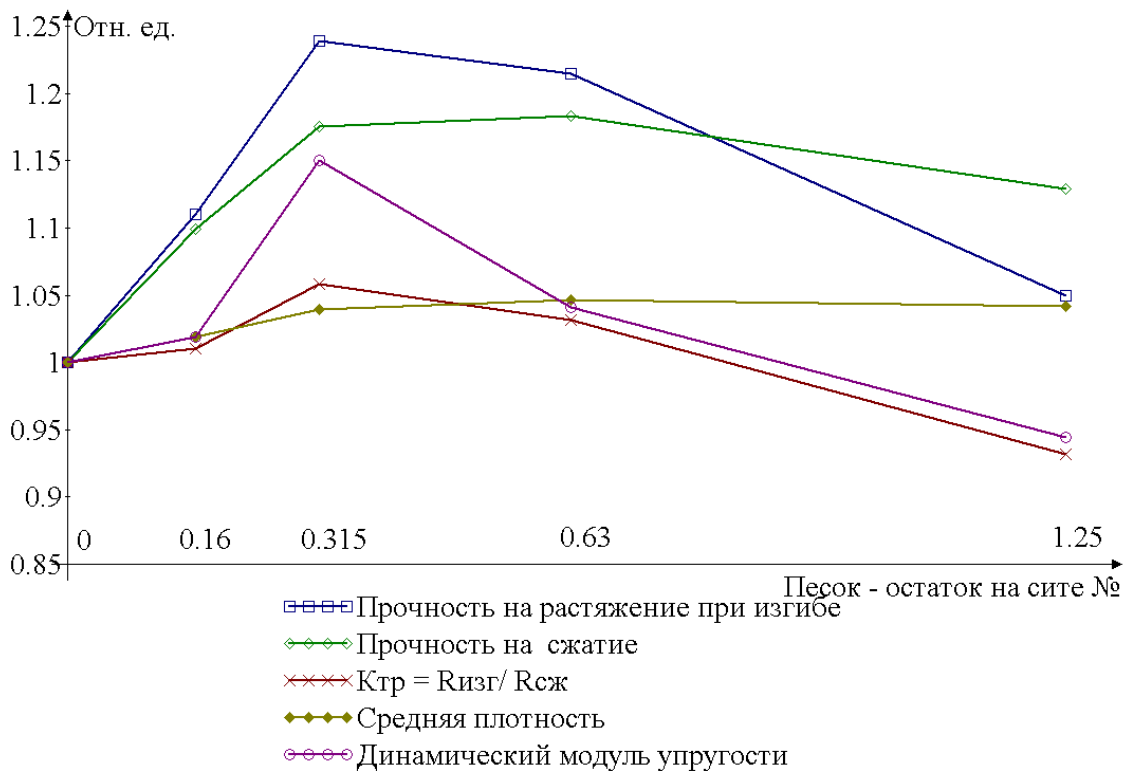


Рис. 4.25. График зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для состава 3

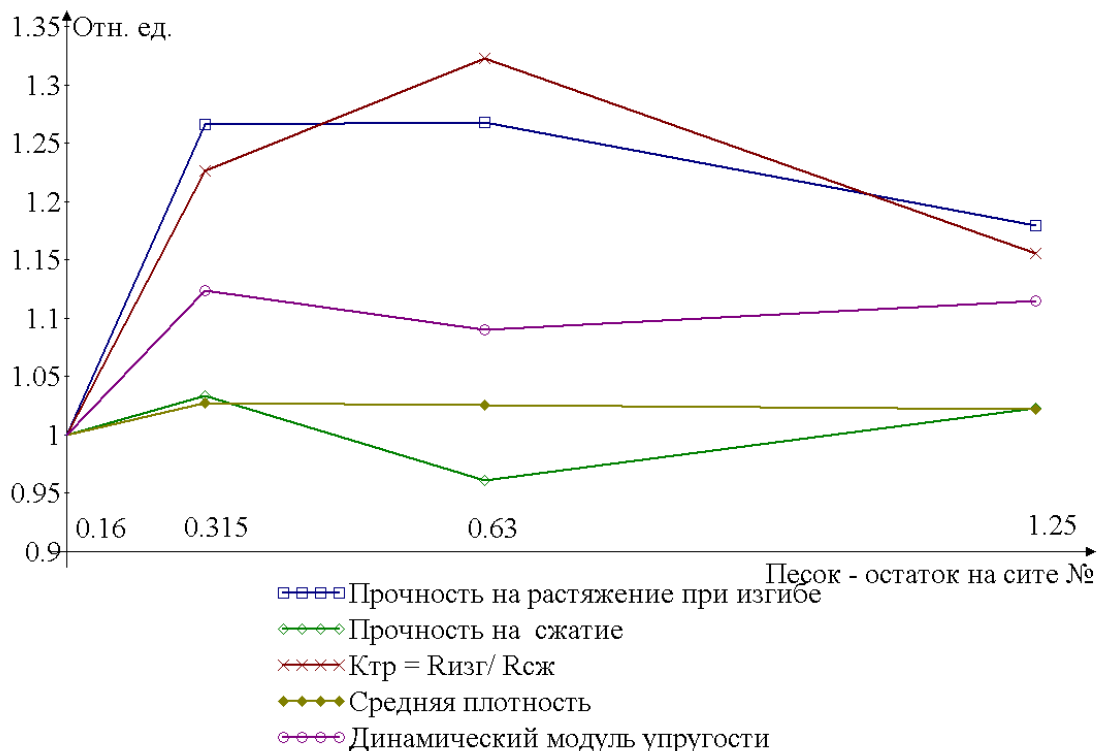


Рис. 4.26. График зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для состава 4

Результаты испытаний хорошо согласуются с аналогичными опытами, в частности с результатами работ Фере. Действительно, водоцементное соотношение в растворах при одной стандартной пластичности - жесткости увеличивается с уменьшением размера зерен песка; при большем содержании воды могут быть получены большие прочности, чем при меньшем ее содержании; при разных комбинациях фракций песка содержание воды в растворах одной и той же стандартной пластичности-жесткости может быть одинаковым. Результаты зависят от зернового состава, формы зерен отдельных фракций, создающих наименьшую пустотность и более равномерное заполнение пустот цементным камнем – каркасной части растворных образцов [95].

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Выявлено, что химическая активация цементных композиций путём введения в состав поликарбонатных пластификаторов и оксида кремния позволяет достигнуть прочности на сжатие свыше 100 МПа на 7-е сутки твердения.

2. Из анализа результатов исследования влияния вида пластификатора на химическое сопротивление водным растворам, содержащим ионы хлора, следует, что применение добавки Хидетал-ГП-9γ в цементных композициях обеспечивает оптимальные показатели химического сопротивления. Предложена методика определения коэффициента диффузии агрессивной среды в цементных композициях через показатель сорбционной ёмкости.

3. Установлено, что 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.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Электромагнитная активация вяжущего дает возможность путём воздействия на процесс формирования нано- и микроструктуры цементного камня повысить прочностные характеристики материала, понизить его пористость. Однако для того, чтобы повсеместно внедрить магнитную активацию в технологию создания изделий и конструкций из бетона и железобетона требуется: выявить наиболее оптимальные режимы активации для вяжущего, а также для каждого типа наполнителей, учитывая объем и форму изделия; установить требующиеся технические характеристики магнитоотрицательных преобразователей; детерминировать магниточувствительность используемых при изготовлении бетонов наполнителей.

На самом деле, с развитием технологий появляются новые возможности воздействия на структурные качества и свойства материалов, возникает реальная достижимость целенаправленного управления процессами структурообразования и свойствами цементных композитов, которые представляют собой сложную иерархическую систему.

Получают развитие эксперименты по электромагнитным способам активации, имеющим направление на интенсификацию гидратации отдельно взятых клинкерных минералов, управлению основности гидросиликатов посредством влияния постоянным или переменным электромагнитным полем определенной частоты.

5.1. Зависимость технологических параметров от напряженности магнитного поля

Для создания магнитного поля используются различные способы. Выбор того или иного способа, наиболее подходящего для конкретного случая, определяется требуемой напряженностью и однородностью поля, а также объемом рабочего пространства.

Магнитное поле внутри катушки с воздушным сердечником, возникающее вследствие протекания полей электрического тока I , при заданном числе витков и неизменной форме катушки всегда пропорционально току: $H=c \times I$.

В качестве источника однородного магнитного поля применяются катушки Гельмгольца, представляющие собой пару одинаковых круглых катушек. Максимальная напряженность магнитного поля, достигаемая в таких катушках, определяется наибольшим током, который можно по ним пропустить, что в свою очередь зависит от способа их охлаждения. Так при простой многослойной намотке катушки обычно используется медный провод с хлопчатобумажной изоляцией, и допустимая плотность тока составляет всего около 1 А/мм. Поля около 1-2 МА/м сравнительно легко получить с помощью электромагнита. Важным моментом при конструировании электромагнита, предназначенного для создания больших полей, является правильный расчет полюсных опор: необходимо, чтобы их основание не насыщалось раньше полюсных наконечников. В электромагните удастся даже достичь полей 3-4 МА/м; но с ростом предельного поля магнита резко возрастают его габариты, стоимость оборудования и потребление электроэнергии.

Магнитные поля напряженностью до 4-8 МА/м могут обеспечить катушки, изготовленные из сверхпроводников 2-го рода, так называемые сверхпроводящие магниты, совершенствованию которых в последнее время было уделено большое внимание. Особое достоинство таких магнитов состоит в том, что они не потребляют электроэнергию и, следовательно, не выделяют

тепла. При включении тока в катушке и замыкании ее накоротко сила тока не изменяется, а это обеспечивает почти строго по величине магнитное поле. Предельные возможности описанных катушек определяются некоторым критическим значением поля, при котором происходит разрушение сверхпроводящего состояния, а также тем максимальным током, который можно пропустить по обмотке. Кроме того, к недостаткам этих магнитов можно отнести изменение однородности поля во времени, что связано с медленным затуханием вихревых токов, протекающих по сверхпроводящей обмотке, а также то, что силу ток в обмотке приходится увеличивать постепенно.

Еще больших полей можно достичь, если использовать энергию взрывчатых веществ и электромагнитные силы, позволяющие сконцентрировать магнитный поток. Суть метода заключается в преобразовании энергии магнитного поля в кинетическую энергию магнитного цилиндра. Все устройство состоит из катушки, внутрь которой вставлен алюминиевый цилиндр (вкладыш). В последнее время с помощью этого метода удается получить сильные магнитные поля вплоть до 220 МА/м.

Основная цель модифицирования композиционных материалов с помощью электрического и магнитного полей состоит в решении следующих задач:

- реализация технологического процесса, заключающаяся в смешивании разнородных композитов (компонентов), приведении их во взаимодействие, регулирование кинетики этого процесса, преодоление трудностей, вызванных термодинамической несовместимостью или
- излишней реакционной активностью компонентов, а также кинетическими ограничениями процессов взаимодействия компонентов, вследствие взаимовлияния реакций между ними в композитах сложного состава;
- упорядочение структуры композитов в процессе или после завершения формирования материалов, что позволяет улучшить деформационно-прочностные, электрические, магнитные и другие параметры, реализовать анизотропию или изотропию свойств композитов, регулировать структуру

поверхностного слоя изделий с целью придания ему специальных свойств и т. д.;

- управление структурой и свойствами композитов в процессе эксплуатации с помощью внешнего физического поля для достижения оптимального соответствия условиям эксплуатации и максимальной реализации достоинства материалов при работе изделий машиностроения.

Основными технологическими средствами достижения этих целей в современном материаловедении являются электрическая поляризация диэлектрических компонентов, термомагнитная обработка связующих, наполнение матриц магнетиками.

Электрическую поляризацию диэлектрических компонентов композита можно осуществить с помощью различных методов. Методология электрической поляризации состоит в том, что диэлектрик помещают в электрическое поле и подвергают дополнительному физическому или химическому воздействию, которое уменьшает время релаксации диполей или ускоряет процесс миграции заряженных частиц. Диапазон технологий электрической поляризации значительно расширяется благодаря возможности нанесения на твердые компоненты покрытий из диэлектриков, приводимых в электронное состояние в процессе формирования покрытий.

Активация поверхности твердых компонентов – технологическая операция, заключающаяся в придании поверхностному слою компонентов свойств активной среды – вещества, в котором распределение атомных частиц (атомов, ионов, молекул) не является равновесным. Методология активации заключается в обработке компонентов СВЧ-полем, коронным или тлеющим разрядом, потоками электронов и т. д.

Термомагнитная обработка материалов – разновидность термической обработки, заключающаяся в нагревании и охлаждении полуфабрикатов и изделий в магнитном поле. В результате термомагнитной обработки композиционные материалы претерпевают структурные превращения,

существенно изменяются их электрофизические и магнитные свойства, а также физико-механические характеристики.

Наполнения матриц магнетиками – простейший путь создания материалов-носителей магнитного поля. В зависимости от магнитных свойств наполнителя можно получить магнитомягкие или магнитотвердые эластичные материалы или более сложные.

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. 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. Результаты изменения сроков схватывания цементных композитов от напряжённости магнитного поля приведены в табл. 5.1 и на рис. 5.1.

Таблица 5.1

Результаты изменения сроков схватывания от напряженности
магнитного поля

№ состава	Напряжённость, Э	Начало схватывания (час. – мин.)	Конец схватывания (час. – мин.)
1	2	3	4
Состав 1	0	6,25	7,35
	100	5,10	6,10
	200	4,40	5,45
Состав 2	0	6,10	7,15
	100	5,30	6,10
	200	4,00	4,50
Состав 3	0	6,00	7,15
	100	5,40	6,25
	200	3,10	4,40

Состав 1 - вода, цемент, пиритные огарки 5%, в/ц=0,35

Состав 2 - вода, цемент, пиритные огарки 10%, в/ц=0,35

Состав 3 - вода, цемент, пиритные огарки 20%, в/ц=0,35

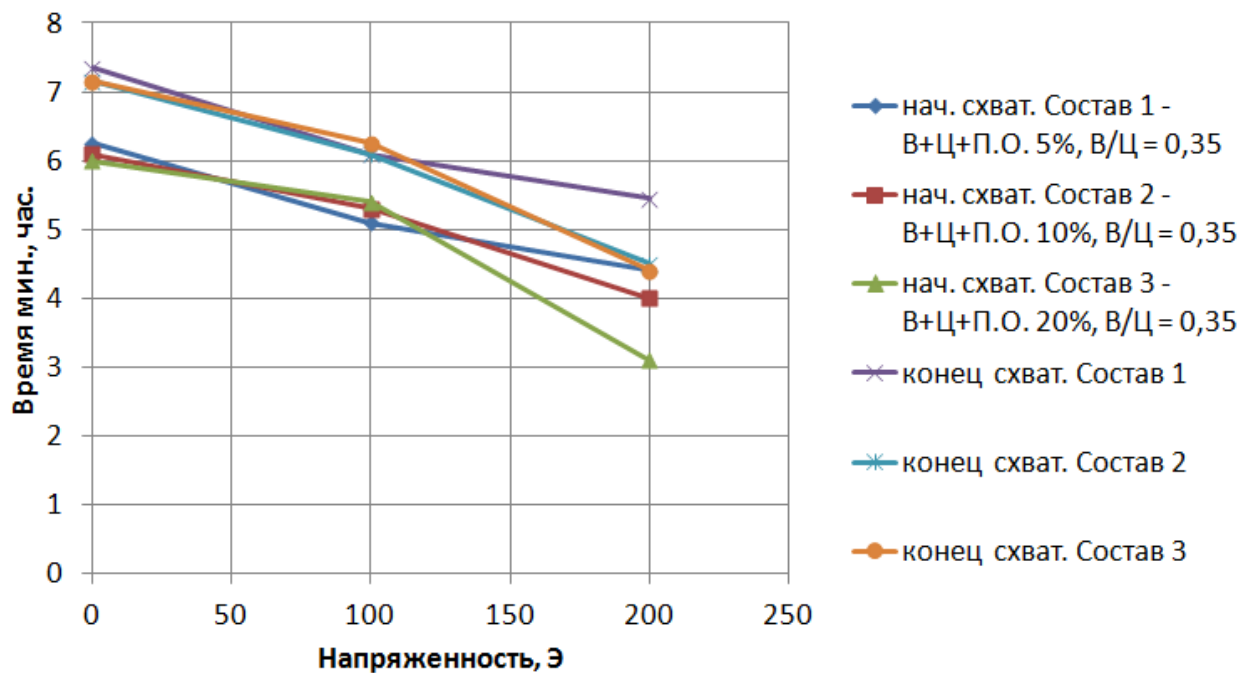


Рис. 5.1. Зависимость сроков схватывания цементных композитов от напряженности магнитного поля

5.2. Влияние технологических режимов магнитной активации на прочностные показатели цементных композитов

Для изучения влияния электромагнитной активации на прочность цементных композитов изготавливались образцы-балочки размером 20×20×70 мм с различным наполнением пиритными огарками (0, 5, 10 и 20 %). После изготовления образцы твердели в магнитной камере с различной напряжённостью (100 Э и 200 Э) или пропарочной камере, а также сначала в магнитной, затем в пропарочной камере.

Полученные образцы испытывались с целью определения их прочностных характеристик.

Формулы для определения прочностных характеристик:

Прочность на сжатие:

$$R_b = P_b/A \quad (5.1)$$

где P_b – разрушающая нагрузка на сжатие;

A – площадь поперечного сечения.

Прочность на растяжение при изгибе:

$$R_{bt} = \frac{M}{W} = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (5.2)$$

где P_b – разрушающая нагрузка на растяжение при изгибе;

l – длина образца; b и h – ширина и высота образца.

Испытания на сжатие и на растяжение при изгибе образцов, обработанных после изготовления различными способами, проводились после 28 суток твердения на воздухе. Результаты испытаний приведены в табл. 5.2, 5.3 и на графиках (рис. 5.2-5.5)

Анализ результатов испытаний показывает, что при обработке составов в магнитной камере с напряжённостью 100 Э в течение 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 %, но при этом прочность на растяжение при изгибе возросла на 8,6 %. 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 наибольшее значения прочности на сжатие без добавления пиритных огарков имеют образцы, твердевшие в пропарочной камере (61,7 МПа), а при добавлении в состав 20 % от массы цемента пиритных огарков – 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.

Зависимость предела прочности на сжатие и на растяжение при изгибе цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 100 Э

Способ обработки	Предел прочности на сжатие/растяжение при изгибе, МПа			
	Количество наполнителя (пиритные огарки), % от массы цемента			
	0	5	10	20
Обработка в магнитной камере (напряжённость 100 Э, 8 часов)	52,5/6,9	54,2/6,5	44,5/5,7	62,5/7,3
Обработка в магнитной и пропарочной камере (напряжённость 100 Э, 8 часов)	37,1/14,0	45,1/10,1	47,4/9,9	48,1/13,8
Обработка в пропарочной камере (8 часов)	61,7/12,8	53,5/13,9	48,1/12,7	44,3/13,9

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 огарков в количестве 10 % от массы цемента. При выдержке образцов в магнитной и пропарочной камере наибольший рост прочности на сжатие зафиксирован у состава с 10 %-ным содержанием наполнителя (50,5 %). Предел прочности на растяжение при изгибе при таком режиме обработки повышается на 18,8 % с повышением содержания пиритных огарков 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 %-ным 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).

Таблица 5.3

Зависимость предела прочности на сжатие и на растяжение при изгибе цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 200 Э

Способ обработки	Предел прочности на сжатие/растяжение при изгибе, МПа			
	Количество наполнителя (пиритные огарки), % от массы цемента			
	0	5	10	20
Обработка в магнитной камере (напряжённость 200 Э, 8 часов)	54,0/7,1	67,0/5,5	61,6/11,1	48,4/5,6
Обработка в магнитной и пропарочной камере (напряжённость 200 Э, 8 часов)	38,2/13,8	53,9/12,5	57,5/13,7	51,1/16,4
Обработка в пропарочной камере (8 часов)	61,7/12,8	53,5/13,9	48,1/12,7	44,3/13,9

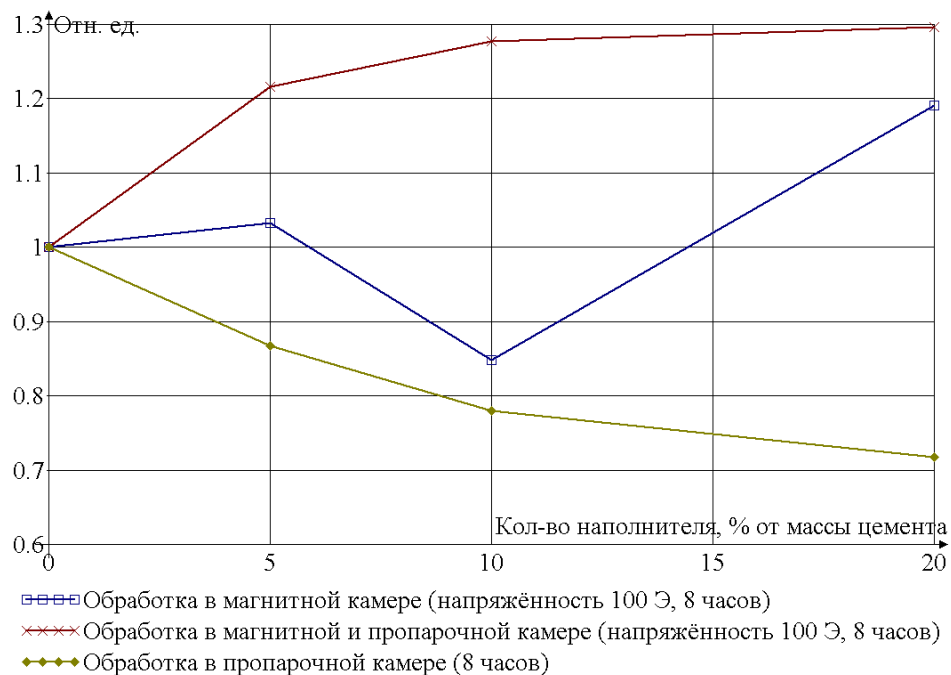


Рис. 5.2. График зависимости предела прочности на сжатие в относительных единицах для цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 100 Э

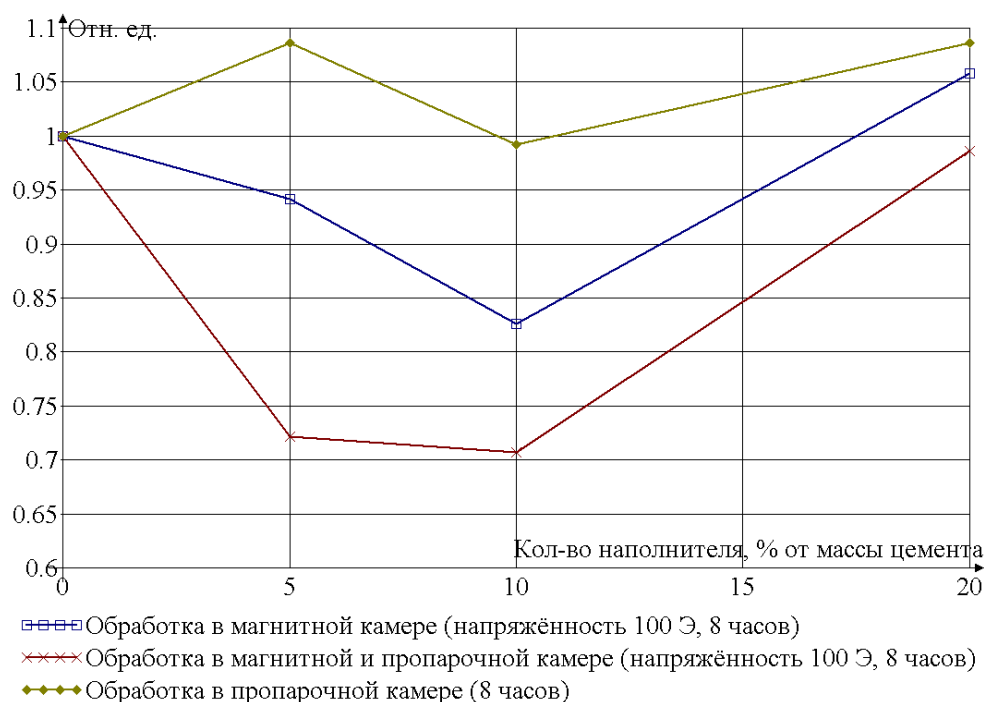


Рис. 5.3. График зависимости предела прочности на растяжение при изгибе в относительных единицах для цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 100 Э

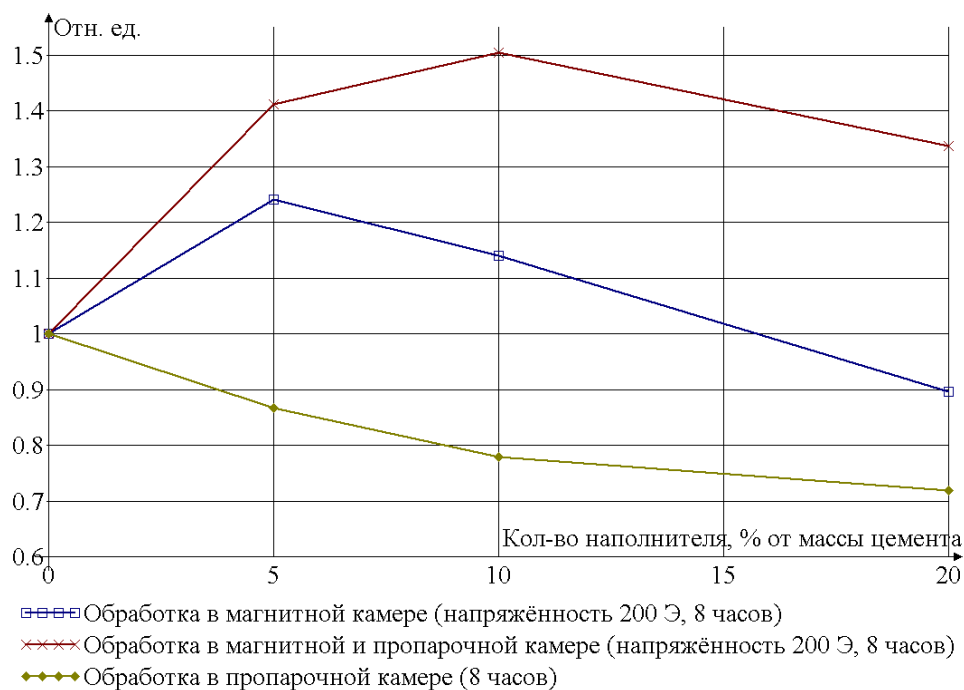


Рис. 5.4. График зависимости предела прочности на сжатие в относительных единицах для цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 200 Э

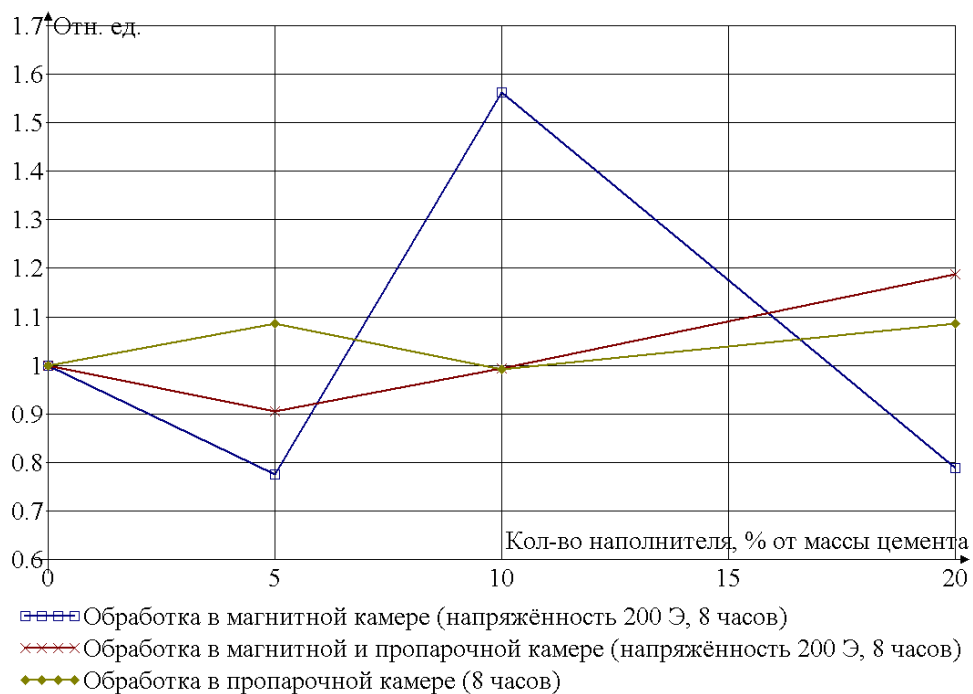


Рис. 5.5. График зависимости предела прочности на растяжение при изгибе в относительных единицах для цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 200 Э

5.3. Исследование влияния напряженности магнитного поля на динамический модуль упругости

Основной характеристикой упругих деформаций материала является модуль упругости. Модуль упругости определяют по скорости распространения ультразвуковых волн непосредственно в изделии или на образце из того же бетона. Мгновенный (динамический) модуль упругости E_d вычисляют по формуле:

$$E_d = \frac{1}{k} \times \rho \times v^2 \quad (5.3),$$

где ρ – плотность материала;

v – скорость ультразвукового импульса;

k – коэффициент формы образца, учитывающий различия в условиях распространения волн при различных соотношениях длины волны λ и размеров поперечного сечения образца. Если $\lambda \geq 2a$, (где « a » – длина наибольшего отрезка, проведенного через сечение), то $k = 1$.

При испытании образец зажимают посередине пролета применением резиновых прокладок. К торцам образца прикладывают рабочие органы установки: излучатель колебаний с одной стороны, а приемник с другой. Изменяя частоту звуковых колебаний наблюдают за лучом осциллографа, подключенного к приемнику. При совпадении частоты излучаемых колебаний (преобразованных в механические) с частотой собственных образца, луч осциллографа имеет наибольшее отклонение. Отсчет частоты снимают со шкалы частот излучателя.

Для изучения влияния постоянного магнитного поля на динамический модуль упругости в цементных композитах добавлялись пиритные огарки в количестве 10 и 20 % в качестве наполнителя (табл. 5.4, рис. 5.6). С увеличением количества наполнителя динамический модуль упругости уменьшается при напряженности магнитного поля 0 и 100 Э. При напряженности 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 (табл. 5.5, 5.6 и рис. 5.7, 5.8). 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 200 Э также происходит рост динамического модуля упругости при 20 % содержания 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 (табл. 5.7, рис. 5.9) 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 (табл. 5.8, 5.9, рис. 5.10, 5.11) показал, что при экспонировании образцов в 2 %-ном 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 %-ной 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 %-ном 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 %-ном растворе H_2SO_4 – повышается на 7,2 %; в 2 %-ном растворе H_2SO_4 – повышается на 10,7 % (табл. 5.11, рис. 5.13).

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 %-ных растворах серной кислоты прочность на сжатие уменьшается соответственно на 32,9 и 12,3 % (табл. 5.10, рис. 5.12). 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 и как без магнитного поля, так и в магнитном поле, динамический модуль упругости увеличивается на 11,8 и 11,2 % (табл. 5.12, рис. 5.14).

Зависимость динамического модуля упругости цементных композитов от напряжённости магнитного поля при обработке в магнитной камере в течение 8 часов

Состав	Динамический модуль упругости, МПа		
	Напряжённость магнитного поля, Э		
	0	100	200
1. Вода+цемент; В/Ц = 0,35	14511	14693	14671
2. Вода+цемент+пиритные огарки 10% от массы цемента; В/Ц = 0,35	14255	13406	13393
3. Вода+цемент+пиритные огарки 20% от массы цемента; В/Ц = 0,35	13105	13099	14481

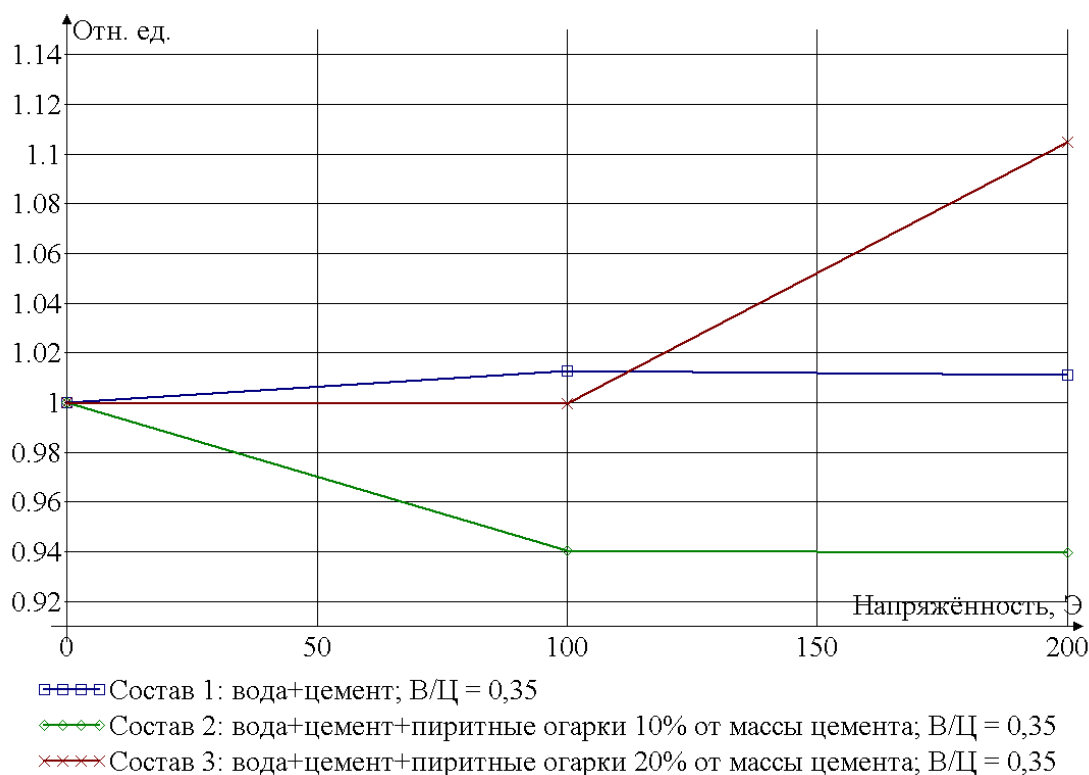


Рис. 5.6. График зависимости динамического модуля упругости цементных композитов от напряжённости магнитного поля при обработке в магнитной камере в течение 8 часов

Таблица 5.5

Зависимость динамического модуля упругости цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 100 Э

Способ обработки	Динамический модуль упругости, МПа (1 сутки)			
	Количество наполнителя (пиритные огарки), % от массы цемента			
	0	5	10	20
Обработка в магнитной камере (напряжённость 100 Э, 8 часов)	7003	5670	5645	7500
Обработка в магнитной и пропарочной камере (напряжённость 100 Э, 8 часов)	6514	5670	5398	7221
Обработка в пропарочной камере (8 часов)	6519	5281	5294	7221

Таблица 5.6

Зависимость динамического модуля упругости цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 200 Э

Способ обработки	Динамический модуль упругости, МПа (1 сутки)			
	Количество наполнителя (пиритные огарки), % от массы цемента			
	0	5	10	20
Обработка в магнитной камере (напряжённость 200 Э, 8 часов)	6554	6802	8578	8813
Обработка в магнитной и пропарочной камере (напряжённость 200 Э, 8 часов)	7001	5578	8405	9000
Обработка в пропарочной камере (8 часов)	6555	5503	7344	8601

Изменение динамического модуля упругости цементных композитов при обработке в магнитной камере напряжённостью 200 Э в течение 8 часов

Состав	Динамический модуль упругости, МПа		
	Время выдержки, сут		
	1	21	28
1. Вода+цемент; В/Ц = 0,35	6554	12645	15012
2. Вода+цемент+пиритные огарки 5% от массы цемента; В/Ц = 0,35	6802	14001	16461
3. Вода+цемент+пиритные огарки 10% от массы цемента; В/Ц = 0,35	8578	13908	14721
4. Вода+цемент+пиритные огарки 20% от массы цемента; В/Ц = 0,35	8813	13119	13822

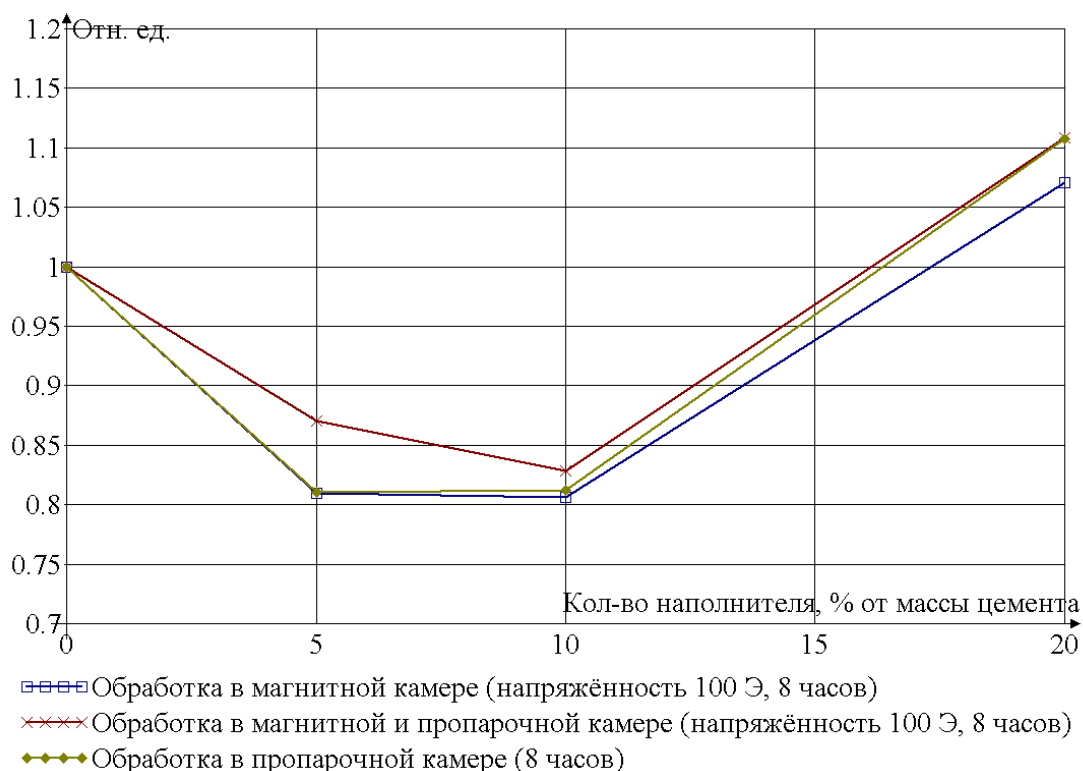


Рис. 5.7. График зависимости динамического модуля упругости цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 100 Э

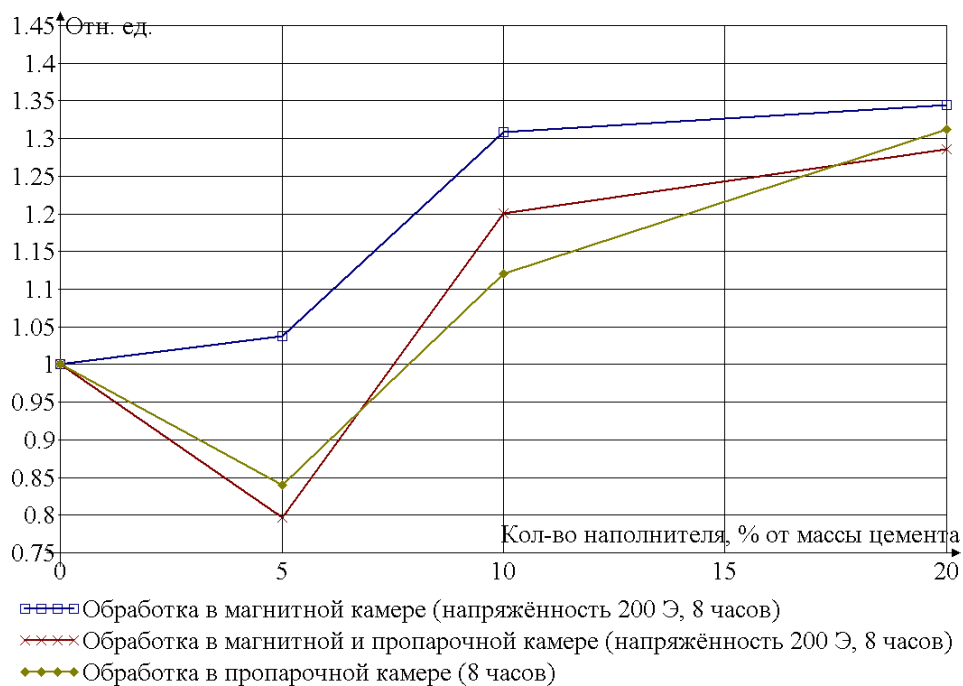


Рис. 5.8. График зависимости динамического модуля упругости цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и способов обработки при напряжённости магнитной камеры 200 Э

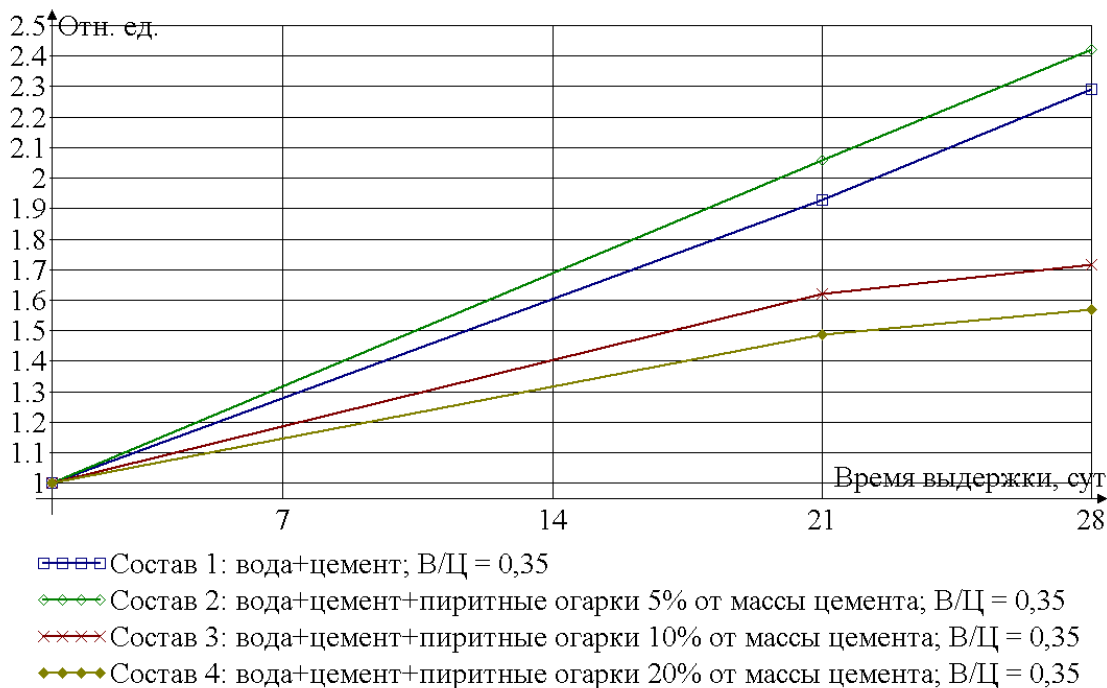


Рис. 5.9. График изменения динамического модуля упругости цементных композитов при обработке в магнитной камере напряжённостью 200 Э в течение 8 часов

Изменение предела прочности на растяжение при изгибе цементных композитов от времени выдержки в агрессивной среде

Способ обработки	Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа		
	Время выдержки, час		
	0	21	48
Экспонирование в H ₂ O	9,55	9,71	11,17
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 4 % и магнитная камера напряженностью 200 Э	9,55	11,52	13,34
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 2 % и магнитная камера напряженностью 200 Э	9,55	10,15	13,05

Таблица 5.9

Изменение предела прочности на сжатие цементных композитов (вода+цемент) от времени выдержки в агрессивной среде

Способ обработки	Предел прочности на сжатие, МПа					
	Время выдержки, час					
	0	3	7	14	28	48
Экспонирование в H ₂ O	49,2	62,6	63,6	57,0	43,2	56,2
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 4 % и магнитная камера напряженностью 200 Э	49,2	60,3	46,8	42,0	44,4	38,7
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 2 % и магнитная камера напряженностью 200 Э	49,2	46,7	46,1	45,7	46,1	45,6

Таблица 5.10

Изменение предела прочности на сжатие цементных композитов
(вода+цемент+пиритные огарки 10 % от массы цемента) от времени
выдержки в агрессивной среде

Способ обработки	Предел прочности на сжатие, МПа					
	Время выдержки, час					
	0	3	7	14	28	48
Экспонирование в H ₂ O	54,6	71,1	65,5	48,6	69,1	65,7
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 4 % и магнитная камера напряженностью 200 Э	54,6	60,0	60,0	56,3	49,1	36,6
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 2 % и магнитная камера напряженностью 200 Э	54,6	61,4	49,2	56,8	51,3	47,9

Таблица 5.11

Изменение динамического модуля упругости цементных композитов
(вода+цемент) от времени выдержки в агрессивной среде

Способ обработки	Динамический модуль упругости, МПа						
	Время выдержки, час						
	0	8	16	24	32	40	48
Экспонирование в H ₂ O	12080	12603	13008	13341	13615	13802	13905
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 4 % и магнитная камера (напряжённость 200 Э)	12080	12370	12471	12652	12763	12846	12952
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 2 % и магнитная камера (напряжённость 200 Э)	12080	12301	12632	12920	13205	13281	13370

Изменение динамического модуля упругости цементных композитов
от времени выдержки в агрессивной среде

Состав и способ обработки	Динамический модуль упругости, МПа						
	Время выдержки, час						
	0	8	16	24	32	40	48
Экспонирование в H ₂ O и в магнитной камере напряжённостью 200 Э (состав вода+цемент)	12782	12883	12960	12935	12756	12550	12092
Экспонирование в H ₂ O (состав вода+цемент+пиритные огарки 10 % от массы цемента)	12782	13251	13808	14162	14315	14290	14289
Экспонирование в H ₂ O и в магнитной камере напряжённостью 200 Э (состав вода+цемент+пиритные огарки 10 % от массы цемента)	12782	13122	13332	13591	13860	14165	14213

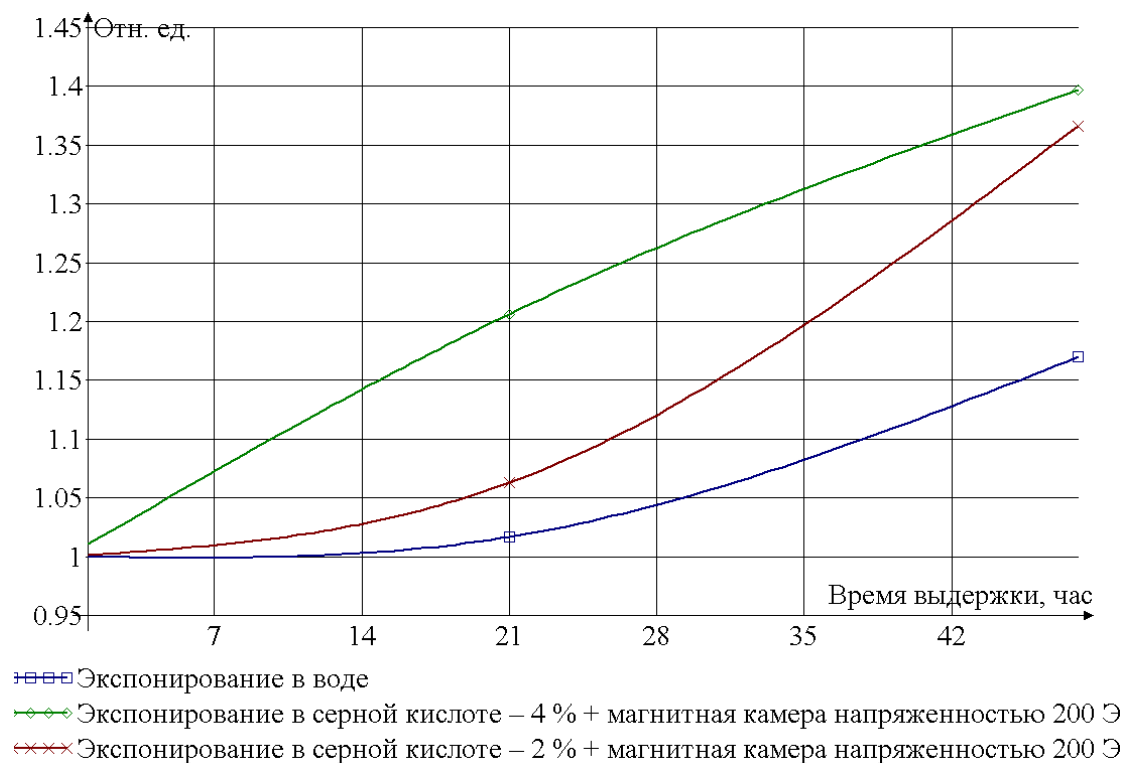


Рис. 5.10. График зависимости предела прочности на растяжение при изгибе цементных композитов от времени выдержки в агрессивной среде

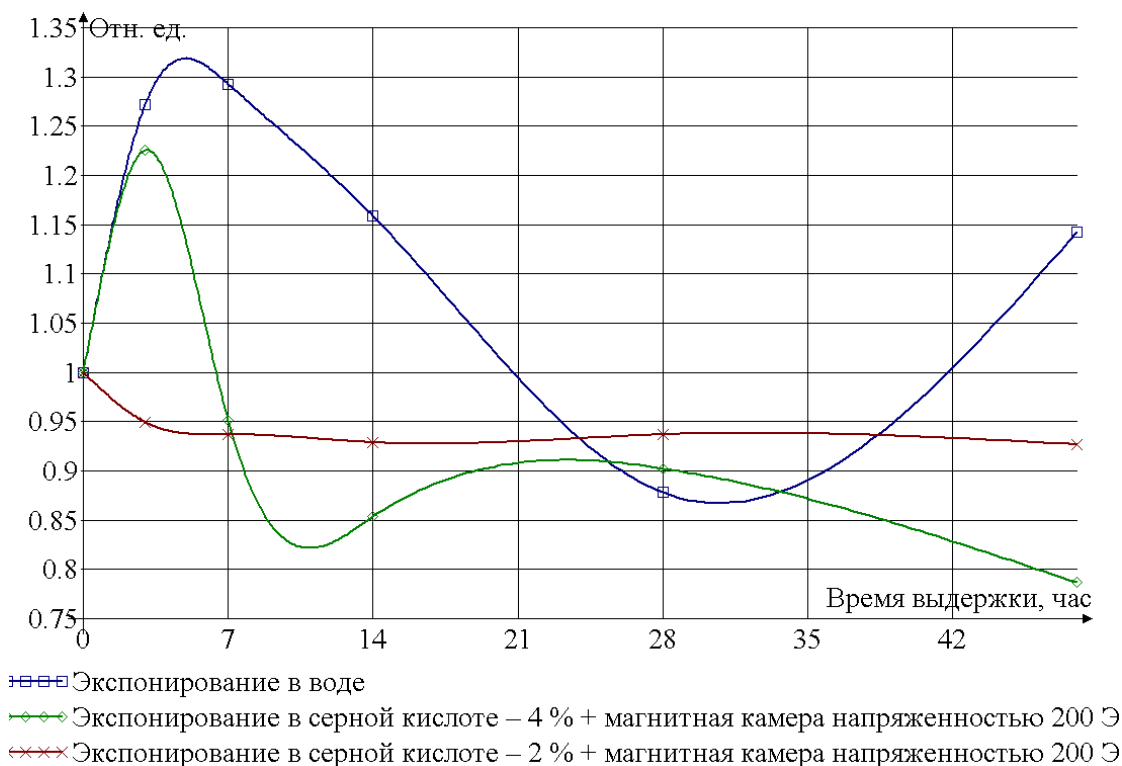


Рис. 5.11. График зависимости предела прочности на сжатие цементных композитов (вода+цемент) от времени выдержки в агрессивной среде

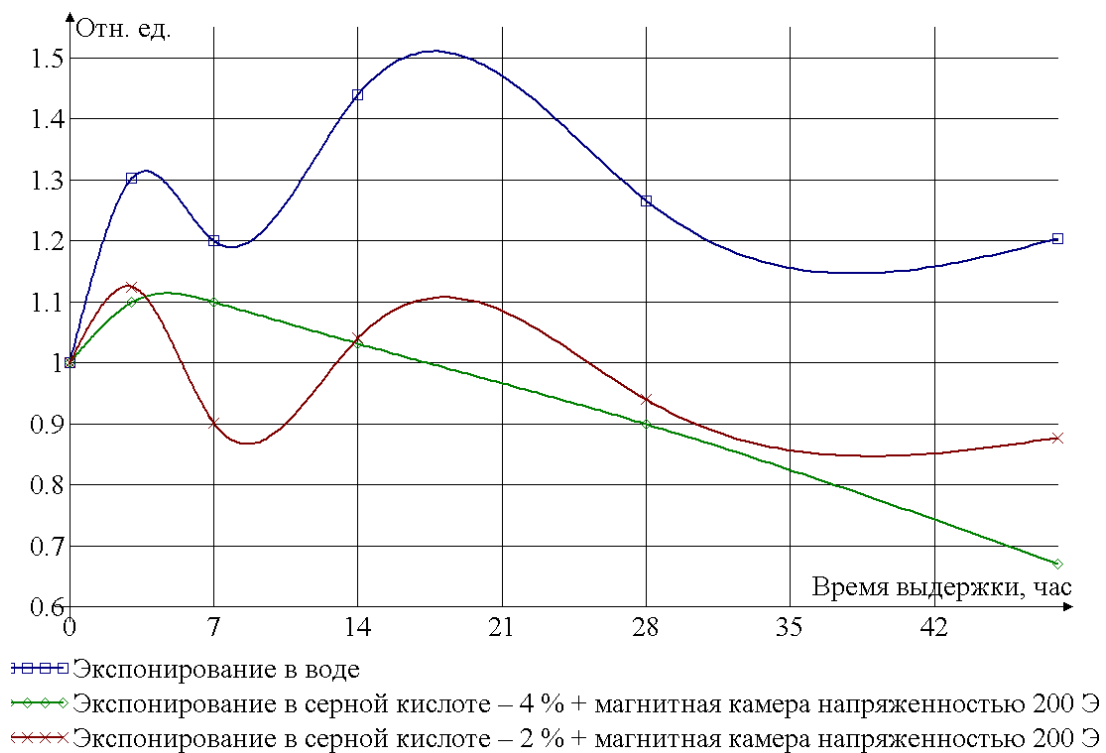


Рис. 5.12. График зависимости предела прочности на сжатие цементных композитов (вода+цемент+пиритные огарки 10 % от массы цемента) от времени выдержки в агрессивной среде

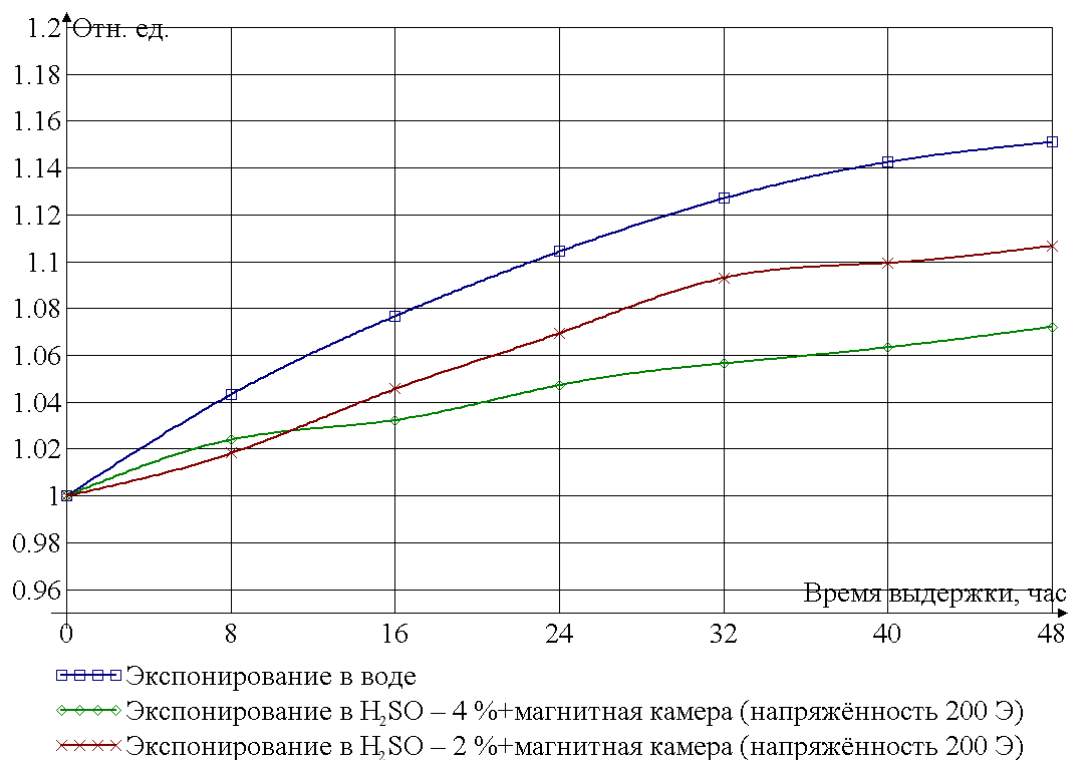


Рис. 5.13. График зависимости динамического модуля упругости цементных композитов (вода+цемент) от времени выдержки в агрессивной среде

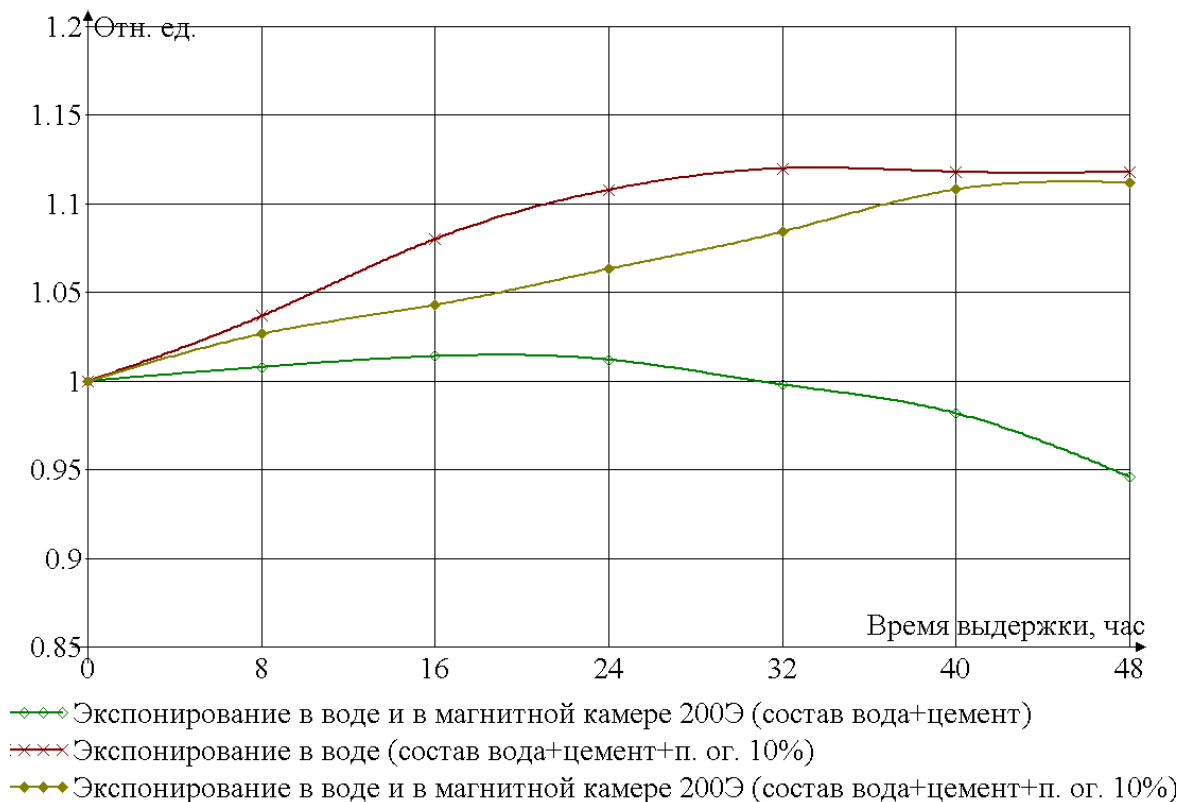


Рис. 5.14. График зависимости динамического модуля упругости цементных композитов от времени выдержки в агрессивной среде

5.4 Влияние электромагнитной активации на структурные изменения в цементных композитах

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. Рентгенограммы сняты на дифрактометре ДРОН-3М на C и K_{α} - излучении при скорости вращения счетчика 1800 мм/час. В качестве наполнителя использовали пиритные огарки с содержанием 5 и 10 % от массы цемента. Образцы выдерживались в магнитной камере в течение восьми часов в период твердения при постоянной температуре. При этом образцы с 5 и 10 %-ным содержанием пиритных огарок обрабатывались в магнитном поле с напряжённостью 100 Э. Анализ рентгенограмм показал, что увеличение количества введенных пиритных огарок с 5 до 10 % повлекло появление нового пика с межплоскостными расстояниями $d = 3,37 \text{ \AA}$. Увеличение степени наполнения приводит к нарастанию интенсивности этого типа. Вместе с тем под воздействием магнитного поля интенсивность этой линии значительно возрастает, что можно объяснить упорядочением структуры (т.е. происходит сращивание мелких кристаллов в более крупные).

Одновременно происходит небольшое нарастание пиков, характеризующих новообразования кальцита $CaCO_3$ ($d = 2,49 \text{ \AA}$; $d = 2,21 \text{ \AA}$; $d = 1,88 \text{ \AA}$), а также тоберморитового геля C-S-H ($d = 3,06 \text{ \AA}$). Рост интенсивности линий рентгенограмм свидетельствует об упрочнении структуры цементного камня.

Интенсивность линий рентгенограмм цементных композиций

Пиритные огарки – 5 %; напряжённость магнитного поля 100 Э		Пиритные огарки – 5%; нормальные условия		Пиритные огарки – 10%; напряжённость магнитного поля 100 Э		Пиритные огарки – 10%; нормальные условия	
d, Å	I, мм	d, Å	I, мм	d, Å	I, мм	d, Å	I, мм
1	2	3	4	5	6	7	8
3,86	3			3,86	10		
3,37	6	3,37	1,5	3,37	55	3,37	3
3,06	33	3,06	12	3,06	22	3,06	15
2,49	2						
2,29	3			2,29	3		
2,1	1,5			2,1	1,5		
1,91	5	1,91	2	1,91	4	1,91	4
1,88	5	1,88	1	1,88	2	1,88	1,5

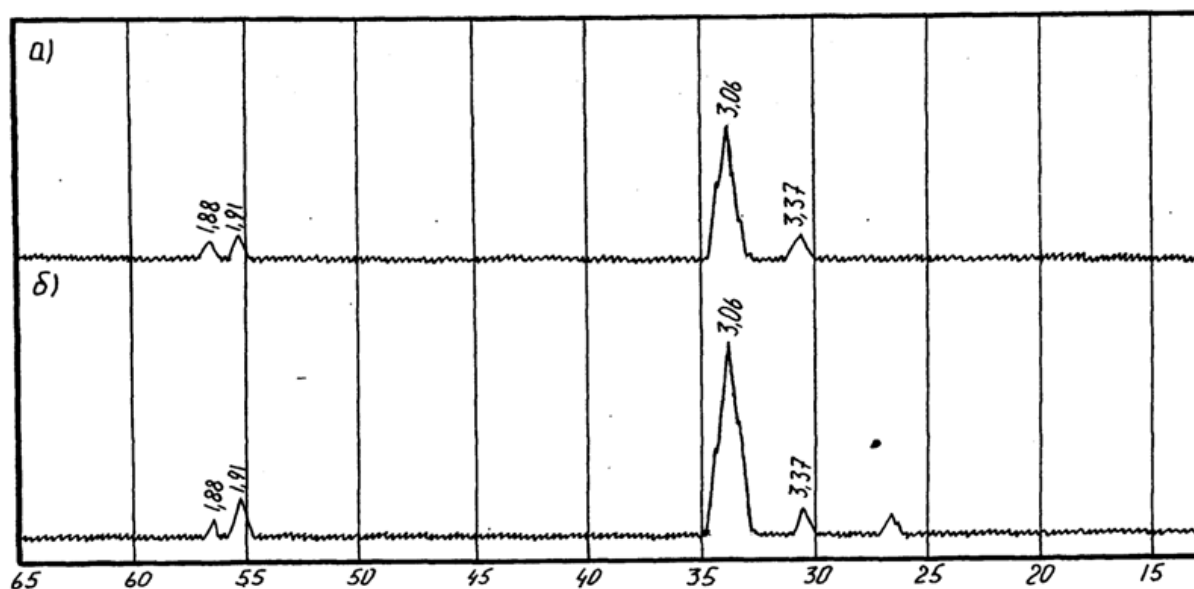


Рис. 5.15. Рентгенограммы цементных композиций:

- а) пиритные огарки 5%, твердение в нормальных условиях;
б) пиритные огарки 10%, твердение в нормальных условиях

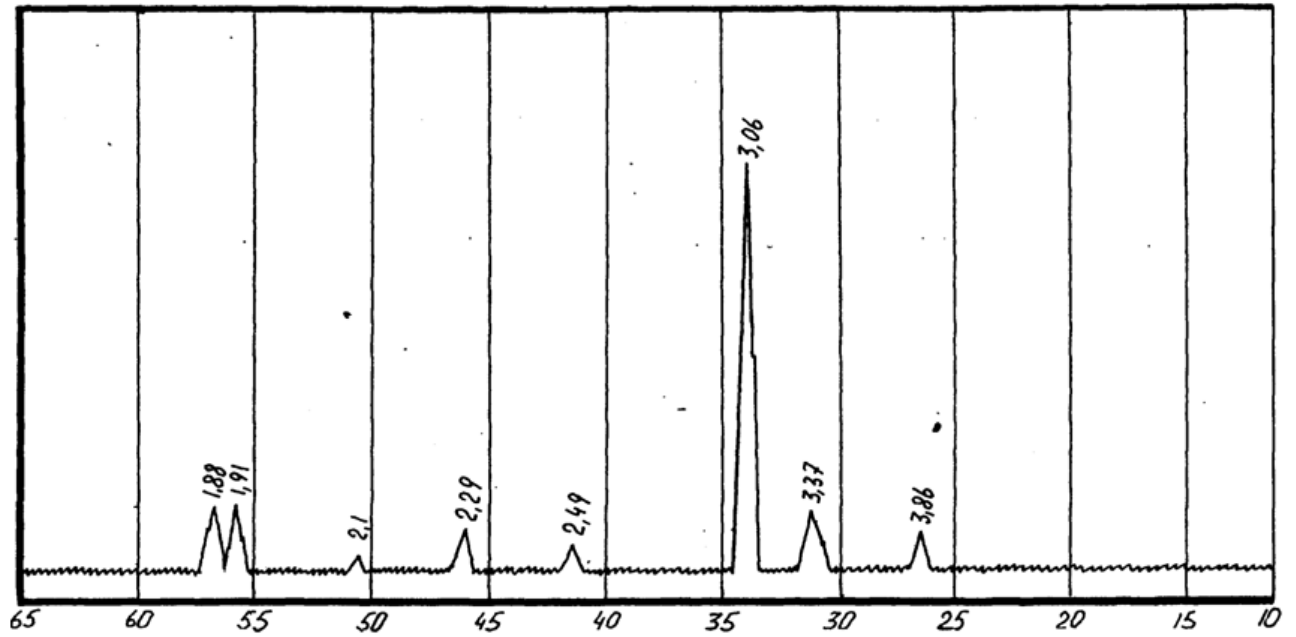


Рис. 5.16. Рентгенограмма цементных композиций: наполнитель – пиритные огарки 5 %; напряжённость магнитного поля 100 Э

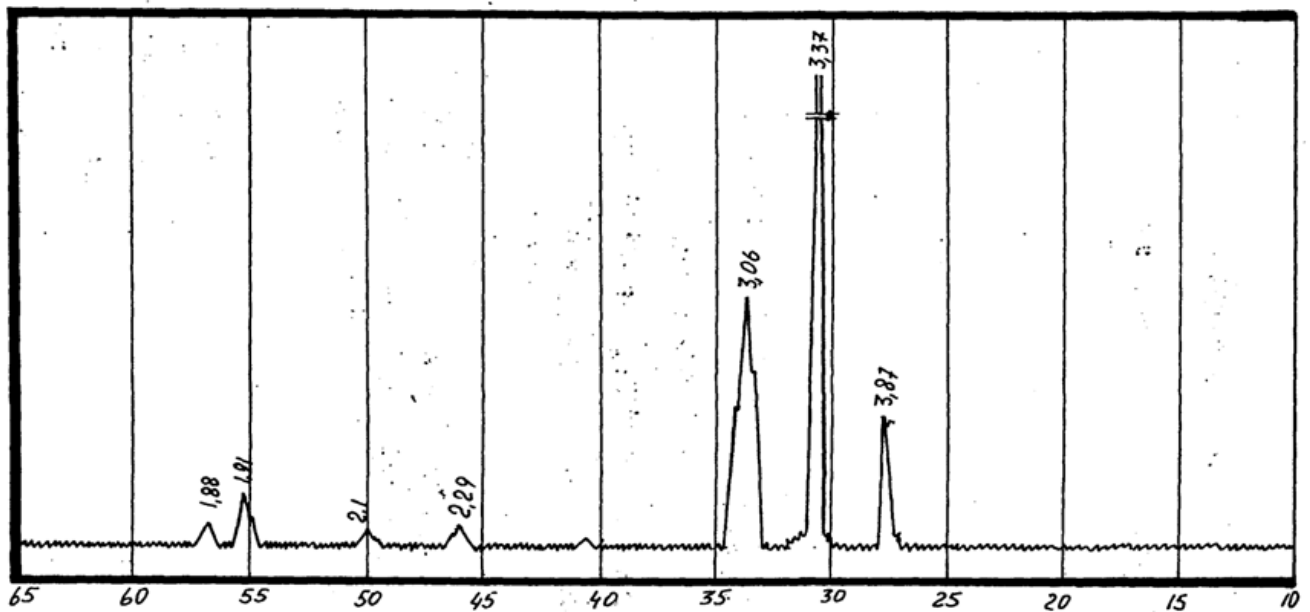


Рис. 5.17. Рентгенограмма цементных композиций: наполнитель – пиритные огарки 10 %; напряжённость магнитного поля 100 Э

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

На основании полученных в ходе нашего эксперимента результатов можно сделать следующие выводы:

1. Действие магнитного поля приводит к уменьшению сроков схватывания цементных композитов: 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. Увеличение количества наполнителя и напряжённости магнитного поля приводит к уменьшению сроков схватывания.

2. Введение пиритных огарков в количестве до 20 % от массы цемента в качестве наполнителя и обработка их магнитным полем напряжённостью 100-200 Э в течение 8 часов позволяют экономить цемент без ухудшения прочностных характеристик.

3. Обработка магнитным полем образцов, наполненных пиритными огарками, упорядочивает структуру цементных композиций. При применении пиритных огарков в качестве наполнителя воздействие магнитного поля способствует увеличению интенсивности линий рентгенограмм, которые их характеризуют, 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.

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

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. Установлено, 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 коэффициент трения бетона о бетон может изменяться 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; предложены и 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акутин, М. С. Исследование зависимости свойств сшитых полимеров от режима обработки в ПМП / М. С. Акутин, М. Н. Егорова, А. И. Говор // Средства автоматизации производственных процессов в химической промышленности. – 1975. – №4. – С. 139-141.
2. Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / А.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шиссель. – М.: Стройиздат, 1990. – 315 с.
3. Алиев, Ф.Э. Теплопроводность опала, заполненного ионным проводником LiIO_3 / Ф.Э. Алиев, Н.Х. Ахмеджанова, В.Ф. Криворотов, И.Н. Холманов и др. // Физика твердого тела. – 2003. – Т.45, вып. 1. – С. 60-67.
4. Арадовский, Я.Л. Свойства бетона на магнитообработанной воде / Я.Л. Арадовский, Р.Г. Тер-Осипянц, Э.М. Арадовская // Бетон и железобетон. – 1972. – №4. – С. 32-34.
5. Афанасьев, В.Ф. Магнитная обработка воды при производстве сборного железобетона / В.Ф. Афанасьев // Бетон и железобетон. – 1993. – №11. – С. 5-6.
6. Афанасьев, Н.Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко – К.: Будівельник, 1989. – 128 с.
7. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона / И. Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
8. Аяпов, У.А. Твердение вяжущих с добавками-интенсификаторами / У.А. Аяпов, Ю.М. Бутт. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 256 с.
9. Бабков, В.В. Модифицированные бетоны повышенной ударной выносливости / В.В. Бабков, В.Н. Мохов, М.Б. Давлетшин, А.В. Парфенов, А.Е. Чуйкин // Строительные материалы. – 2002. – №5. – С. 24-25.
10. Баженов, Ю.М. Высокопрочный бетон на основе суперпластификаторов / Ю.М. Баженов, Ш.Т. Бабаев, А.И. Груз и др. // Строительные материалы. – 1978. – № 9. – С. 32-34.

11. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников // Научное издание. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
12. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: издательство АСВ, 2007. – 528 с.
13. Баженов, Ю.М. Технология бетона: учебник / Ю.М. Баженов. М.: Изд-во АСВ, 2003. – 500 с.
14. Баженов, Ю.М. Технология бетонов XXI века / Ю.М. Баженов // Новые научные направления строительного материаловедения: материалы докладов Академических чтений РААСН. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. – С. 9-19.
15. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны в практике современного строительства / В.Г. Батраков, С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, А.В. Силина // Промышленное и гражданское строительство. – 2002. – № 9. – С. 23-25.
16. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. – 1998. – 768 с.
17. Батудаева, А.В. Высокопрочные модифицированные бетоны из самовыравнивающихся смесей / А.В. Батудаева, Г.С. Кардумян, С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 2005. – № 4. – С. 14-18.
18. Белов, В.В. Модифицированные сухие общестроительные смеси оптимальной гранулометрии / В.В. Белов, М.А. Смирнов // Вестник Тверского государственного технического университета. – Тверь: ТГТУ, 2007. – Вып. 10. – С. 13 - 17.
19. Белов, В.В. Новые принципы определения состава высококачественного бетона / В.В. Белов, М.А. Смирнов // Вестник Тверского государственного технического университета. – Тверь: Тверской гос. техн. ун-т., 2008. – Вып. 13. – С. 341-346.
20. Белов, В.В. Оптимизирование композиций для изготовления прессованного мелкозернистого бетона / В.В. Белов // Вестник Центрального региональ-

ного отделения Российской академии архитектуры и строительных наук: период. науч. издание. – Воронеж – Тверь: РААСН, ТГТУ, 2007. – Вып. 6. – С. 27-35.

21. Белов, В.В. Прессованный бетон с оптимальными структурой и свойствами / В.В. Белов // Вестник Тверского государственного технического университета. – Тверь: ТГТУ, 2007. – Вып. 12. – С. 3 - 7.

22. Берг, О. Я. Высокопрочный бетон / О. Я. Берг, Е. Н. Щербаков, Г. Н. Писанко. – М.: Стройиздат, 1981. – 208 с.

23. Бетонные смеси для высокопрочных тяжелых и мелкозернистых бетонов классов по прочности на сжатие В70...В100. Технические условия. ТУ 5745-227-36554501-06 // НИИЖБ. – М.: НИЦ «Строительство», 2006. – 11 с.

24. Бойченко, В. А. К теории магнитной обработки воды / В. А. Бойченко, Л. Г. Сапогин // Инженерно-физический журнал. – 1977. – Т. 33. – № 1. – С. 350-355.

25. Бондаренко, В.М. Физические основы прочности бетона / В.М. Бондаренко, В.П. Селяев, П.В. Селяев // Бетон и железобетон. –2014. – № 4. – С. 2-6.

26. Брыков, А. С. Синтез и активация силикатных вяжущих систем методом диэлектрического нагрева водных дисперсий: диссертация д.т.н.: 05.17.11 / Брыков Алексей Сергеевич. – С.-П., 2006. – 308 с.

27. Бутт, Ю.М. Влияние В/Ц на структуру, прочность и морозостойкость цементного камня / Ю.М. Бутт, В.М. Колбасов, Л.Е. Берлин // Бетон и железобетон. – 1974. – №11. – С. 9-10.

28. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для вузов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев; под ред. В.В. Тимашева. – М.: Высш. школа, 1980. – 472 с.

29. Веригин, Ю.А. Многократная обработка вяжущих в активаторах-смесителях непрерывного действия / Ю.А. Веригин, В.В. Соколов // Строительные материалы. – 1971. – № 1. – С. 18.

30. Волженский, А.В. Смешанные цементы повторного помола и бетоны на их основе / А.В. Волженский, Л.Н. Попов. – М.: Госстройиздат. 1961. – 107 с.
31. Волков, Ю.С. Применение сверхпрочных бетонов в строительстве. Зарубежный опыт / Ю.С. Волков // Бетон и железобетон. – 1994. – №3. – С. 27-31.
32. Гаврилов, Г.Н. Использование электрического заряда для получения бетонов повышенной прочности / Г.Н. Гаврилов, К.В. Петров, Н.А. Козырева, Н.М. Ромащенко // Строительные материалы. – 1995. – № 6. – С. 6-8.
33. Гладков, С.О. Газокинетическая модель теплопроводности гетерогенных веществ / С.О. Гладков // Журнал технической физики, 2008. – Т. 78, вып. 7. – С.12-15.
34. Глекель, Ф.Л. Регулирование гидратационного структурообразования поверхностно-активными веществами / Ф.Л. Глекель, Р.З. Копп, К.С. Ахмедов. – Ташкент: изд-во «Фан», УзССР, 1986. – 224 с.
35. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
36. Горленко, Н. П. Генерация собственных низкочастотных колебаний в системе «цемент – вода» / Н. П. Горленко, Ю. С. Саркисов, Т. В. Кузнецова // Техника и технология силикатов. – 2004. – № 1. – С. 14-20.
37. Горленко, Н. П. Системная, структурная и информационная организация дисперсных систем / Н. П. Горленко, Ю. С. Саркисов // Изв. Том. ПУ. – 2003. – Т. 306. – № 2. – С. 21-24.
38. Данилов, А.М. Планирование эксперимента. Обработка опытных данных / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, А.П. Прошин. Под ред. д-ра техн. Наук, проф. А.М. Данилова. – Пенза.: ПГУ–АС, 2005. – 284 с.
39. Дарков, А.В. Сопротивление материалов / А.В. Дарков, Г.С. Шапиро. – М.: Высшая школа, 1975. – 654 с.
40. Дворкин, Л.И. Активация цементных систем [Электронный ресурс] / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин // М350.ru: сайт. – URL: <http://m350.ru/articles/more/v/id/93>

41. Дворкин, Л.И. Мелкозернистые бетоны [Электронный ресурс] / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин // М350.ru: сайт. – URL: <http://m350.ru/articles/more/v/id/112/>
42. Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах: Совм изд. СССР – ЧССР – ФРГ / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шиссль. – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.
43. Ерошкина, Н. А. Исследование свойств бетона на основе композиционного геополимерного вяжущего, определяющих его долговечность / Н. А. Ерошкина, М. О. Коровкин, В. И. Логанина, П.А. Полубояринов // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 3-0. – С. 58-62.
44. Жаворонков, Н. М. Свойства коллоидных систем генерировать низкочастотный переменный ток / Н. М. Жаворонков, А. В. Нехорошев, Б. В. Гусев и др. // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 270. – № 1. – С. 114-128.
45. Житкевич, Р.К. Опыт применения высокопрочных модифицированных бетонов на объектах ЗАО "Моспромстрой" / Р.К. Житкевич, Л.Л. Лазопуло, А.В. Шейнфельд, А.Г. Ферджулян, О.В. Пригоженко // Бетон и железобетон. – 2005. – № 2. – С. 2-8.
46. Зайцев, Ю.В. Механика разрушения для строителей / Зайцев Ю.В. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
47. Защита от коррозии, старения и биоповреждения машин, оборудования и сооружений. Том 2. Справочник. В 2-х томах / Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 784 с.
48. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 244с.
49. Ицкович, С. М. Заполнители для бетона: учебное пособие для строителей спец. вузов / С. М. Ицкович – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1983. – 214 с.
50. Ицкович, С. М. Технология заполнителей бетона: учебник для вузов / С. М. Ицкович, Чумаков Л.Д., Баженов Ю.М. – М.: Высш.шк., 1991. – 272 с.

51. Калашников, В.И. Основные принципы создания высокопрочных и особовысокопрочных бетонов / В.И. Калашников // Популярное бетоноведение. – 2008. – №3. – С. 20-22.

52. Калашников, В.И. Расчет составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2008. – №10. – С. 4-6.

53. Калашников, В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2011. – №3. – С. 103-106.

54. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1999. – № 6. – С. 6-10.

55. Каприелов, С.С. Влияние органоминерального модификатора МБ-50С на структуру и деформативность цементного камня и высокопрочного бетона / Каприелов, С.С., Карпенко, Н.И., Шейнфельд, А.В., Кузнецов, Е.Н. // Бетон и железобетон. – 2003. – № 3. – С. 2-7.

56. Каприелов, С.С. Микрокремнезем: классификация; основные факторы механизма действия; влияние на структуру и свойства цементного камня / С.С. Каприелов // Химические добавки и их применение в технологии производства сборного железобетона. – М.: Центральный Российский Дом Знаний, 1992. – С. 62-68.

57. Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – № 4. – С. 16-20.

58. Каприелов, С.С. Модифицированные высокопрочные бетоны классов В80 и В90 в монолитных конструкциях / С.С. Каприелов, В.И. Травуш, Н.И. Карпенко, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 9-13.

59. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения в сооружениях ММДЦ "Москва-Сити" / С.С. Каприелов, В.И. Травуш, А.В.

Шейнфельд, Н.И. Карпенко, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 8-12.

60. Каприелов, С.С. Комплексный модификатор бетона марки МБ-01 / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.Г. Батраков // Бетон и железобетон. – 1997. – № 5. – С. 38-41.

61. Каприелов, С.С. Бетоны нового поколения с высокими эксплуатационными свойствами / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Долговечность и защита конструкций от коррозии. – М.: Материалы Международной конференции, 1999. – С. 191-196.

62. Каприелов, С.С. Перспективы применения бетонов с высокими эксплуатационными свойствами в мостостроении / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Н.Ф. Жигулев, Н.В. Смирнов, Е.А. Антонов, А.И. Дмитриев // Мир дорог . – 2010. – № 51. – С. 39-40.

63. Каприелов, С.С. Структура и свойства высокопрочных бетонов, содержащих комплексный органоминеральный модификатор "Эмбэлит" / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян, В.Г. Дондуков // Бетон и железобетон – пути развития. – М.: мат-лы второй Всероссийской Международной конф. по бетону и железобетону, 2005. – т. 3. – С. 657-671.

64. Каприелов, С.С. Новые бетоны и технологии в конструкциях высотных зданий / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Высотные здания. – 2007. – № 5. – С. 94-101.

65. Каприелов, С.С. Обеспечение термической трещиностойкости массивных фундаментных плит из модифицированных бетонов нового поколения / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве. – С.-П.: материалы Международной конференции, 2007. – С. 240-245.

66. Каприелов, С.С. О регулировании модуля упругости и ползучести высокопрочных бетонов с модификатором МБ-50С / С.С. Каприелов, А.В.

Шейнфельд, Н.И. Карпенко, Е.Н. Кузнецов // Бетон и железобетон. – 2003. – № 6. – С. 8-12.

67. Каприелов, С.С. Особенности системы контроля качества высокопрочных бетонов / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Ю.А. Киселева // Строительные материалы. – 2012. – №2. – С. 63-67.

68. Каприелов, С.С. Опыт возведения уникальных конструкций из модифицированных бетонов на строительстве комплекса "Федерация" / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко, Г.С. Кардумян, В.И. Ургапов // Промышленное и гражданское строительство. – 2006. – № 8. – С. 20-22.

69. Каприелов, С.С. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Ю.Р. Кривобородов // Бетон и железобетон. – 1992. – № 7. – С. 4-7.

70. Каприелов, С.С. Микрокремнезем в бетоне. Обзорная информация / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // ВНИИНТПИ, серия: Строительные материалы. – 1993. – Вып. 1.

71. Каприелов, С.С. Новый метод производства текучих концентрированных суспензий из микрокремнезема / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1995. – № 6. – С. 2-6.

72. Каприелов, С.С. Опыт применения высокопрочных бетонов / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, А.Г. Ферджулян, А.В. Пахомов, М.Я. Лившин // Монтаж и специальные работы в строительстве. – 2002. – № 8. С. 33-37.

73. Кардумян, Г.С. Получение высокопрочных бетонов из самовыравнивающихся смесей / Г.С. Кардумян, А.В. Батудаева // Бетон и железобетон в III-м тысячелетии. – Ростов-на-Дону: Материалы III-й Международной научно-практической конференции, 2004. – Т. 1. – С. 239-247.

74. Кардумян, Г.С. Новый органоминеральный модификатор серии МБ - Эмбэлит для производства высококачественных бетонов / Г.С. Кардумян, С.С. Каприелов // Строительные материалы. – 2005. – № 8. – С. 12-15.

75. Карпенко, Н.И. Меры ползучести высокопрочных бетонов на основе МБ / Н.И. Карпенко, С.С. Каприелов, Е.Н. Кузнецов, А.В. Шейнфельд, И.М. Безгодов. – М.: РААСН, Вестник отделения строительных наук, 2004. – вып. 8. – С. 203-214.

76. 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.

77. Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А.И. Китайгородский. – М. – Л.: Гос. изд. тех.-теор. лит., 1952. – 590 с.

78. Классен, В.И. Омагничивание водных систем / В.И. Классен. – М.: Химия. – 1978. – 240 с.

79. Колмаков, А.Г. Системное описание структуры наноматериалов / А.Г. Колмаков, К.А. Солнцев, П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.М. Баринов // Материаловедение, 2012. – № 10. – С. 33-38.

80. Комар, А.А. Комплексные добавки для высокопрочного бетона / А.А. Комар, Ш.Т. Бабаев // Бетон и железобетон. – 1981. – № 9. – С. 16-17.

81. Комохов, П.Г. Механико-энергетические аспекты процессов гидратации, твердения и долговечности цементного камня / П.Г. Комохов // Цемент. – 1987. – № 2. – С. 20-22.

82. Коровкин, М. О. Ресурсосберегающая эффективность суперпластификатора в бетоне / М. О. Коровкин, В. И. Калашников // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – № 2. – С. 59-61.

83. Красовский, П.С. Бетоны с заданными свойствами для климатических условий Дальнего Востока: учеб. пособие. В 2 ч. Ч.2 Тяжелые бетоны: / П.С. Красовский, А.М. Харитонов. – Хабаровск: ДВГУПС, 2008. – 130 с.

84. Кузьмина, В.П. Эффективность применения механоактивации при производстве сухих строительных смесей / В.П. Кузьмина // Сухие строительные смеси. – 2011. – №2.

85. Лесовик, В.С. Классификация активных минеральных добавок для композиционных вяжущих с учётом генезиса / В.С. Лесовик, Л.Д. Шахова, Д.Е. Кучеров, Ю.С. Аксютин // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 3. – С. 10-14.

86. Лесовик, В.С. Средство структур как теоретическая основа проектирования композитов будущего / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, И.Л. Чулкова, А.Д. Толстой, А.А. Володченко // Строительные материалы. – 2015. – № 9. – С. 18-22.

87. Матросов, А. В. Влияние электромагнитных полей на технологические и эксплуатационные свойства строительных композиционных материалов: дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Матросов Андрей Валентинович. – Саратов, 1999. – 159 с.

88. Мещерин, В. Высокопрочные и сверхпрочные бетоны: технологии производства и сферы применения / В. Мещерин // СтройПРОФИЛЬ. – 2008. – № 8 – с. 32-35.

89. Мирошниченко, Ф. Д. О влиянии магнитного поля на некоторые свойства полимеров / Ф. Д. Мирошниченко, А. Д. Стадник // Исследования по молекулярной физике и физике твердого тела. – Киев, 1976. – С. 141-143.

90. Невилль, А.М. Свойства бетона / А.М. Невилль. – М.: Стройиздат, 1972. – 230 с.

91. Пат. на полезную модель № 56850. Устройство для приготовления растворов / В. П. Селяев, Л. И. Куприяшкина, М. А. Ваганов: Приоритет полезной модели от 05.04.2006 г.

92. Полак, А.Ф. Твердение минеральных вяжущих веществ / А.Ф. Полак, В.В. Бабков, Е.П. Андреева. – Уфа: Башк. кн. изд-во, 1990. – 216 с.

93. Помазкин, В. Физическая активация воды затворения бетонных смесей / В. Помазкин // Строительные материалы. – 2003. – №2. – С. 14-16.

94. Почтовик, Г.Я. Методы и средства испытания строительных конструкций / Г.Я. Почтовик, А.Б. Злочевский, А.И. Яковлев. – М.: Высшая школа, 1973. – 158 с.

95. Пределы содержания песка в бетоне [Электронный ресурс] // betontrans.ru: сайт. – URL: http://www.betontrans.ru/construction/concrete_technology_6.htm

96. Прокопец, В. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ / В. Прокопец // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 28-29.

97. Пунагин, В.В. Свойства и технология бетона для высотного монолитного строительства / В.В. Пунагин // Композиційні матеріали для будівництва. – Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. – 2009. – № 1(78). – С. 122-127.

98. Пустовгар, А.П. Эффективность применения активированного диатомита в сухих строительных смесях / А.П. Пустовгар // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 62-64.

99. Пухаренко, Ю.В. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами / Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У. Староверов В.Д. // Инженерно-строительный журнал. – 2009. – № 1. – С. 40-45.

100. Рамачандран, В. С. Добавки в бетон: справочное пособие / В. С. Рамачандран, Р. Ф. Фельдман, М. Коллепарди и др.; под ред. В. С. Рамачандрана; пер с англ. Т. И. Розенберг и С. А. Болдырева; под ред. А. С. Болдырева и В. Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

101. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

102. Рахимбаев, Ш.М. Процессы кольматации при химической коррозии цементных систем. Физическая модель / Ш.М. Рахимбаев // Бетон и железобетон. – 2013. – №4. – С. 30-32.

103. Розенталь, Н.К. Коррозионностойкие бетоны особо малой проницаемости / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний // Бетон и железобетон. – 1998. – № 1. – С. 27-29.

104. Самаров, Э.Н. Структурная модификация синтетических опалов в процессе их термообработки / Э.Н. Самаров, А.Д. Мокрушин, В.М. Масалов, Г.Е. Абросимова и др. // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 7. – С. 1212-1215.

105. Саркисов, Ю.С. Низкоэнергетическая активация процессов гидратации и структурообразования в цементных системах / Ю.С. Саркисов, А.Н. Павлова, Н.П. Горленко, Т.В. Лапова // Известия вузов. Строительство. – 2008. – № 3. – С. 42-46.

106. Сверхпрочный бетон – строительный материал новых возможностей [Электронный ресурс] // do.gendocs.ru: сайт. – URL: <http://do.gendocs.ru/docs/index-320404.html>

107. Селяев, В. П. Влияние магнитного поля на твердение полимерных композиционных материалов / В. П. Селяев, А. Н. Лукин, А. В. Матросов // Тез. докл. 3-х акад. чт. – Саранск: Изд-во Мордов. ГУ, 1997. – С. 71-72.

108. Селяев, В.П. Магнитострикционная активация цементного вяжущего / В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина, К.В. Оськин // Известия вузов. Строительство, 2008. – № 1. – С. 47-51.

109. Селяев, В.П. Возможность создания теплоизоляционных материалов на основе наноструктурированного микрокремнезема из диатомита / В.П. Селяев, А.К. Осипов, Л.И. Куприяшкина, А.А. Седова, Е.Л. Кечуткина, Л.А. Супонина // Наука: 21 век. – 2011. – № 3 (15). – С. 76-86.

110. Селяев, В.П. Химическое сопротивление наполненных цементных композитов / В.П. Селяев, В.И. Соломатов, Л.М. Ошкина. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 152 с.

111. Селяев, В.П. Изучение процессов повреждения цементного камня, наполненного цеолитосодержащей породой, растворами хлористоводородной кислоты / В.П. Селяев, А. А. Седова, Л.И. Куприяшкина, А.К. Осипов, Л.И. Куприяшкина // Известия вузов. Строительство. – 2014. – № 7. – С. 32–37.

112. Скрамтаев, Б.Г. Вопросы технологии быстротвердеющего и высокопрочного бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций / Б.Г. Скрамтаев // Бетон и железобетон. – 1955. – №1. – С.24-28.

113. Скрамтаев, Б.Г. Исследование прочности бетона и пластичности бетонной смеси / Б.Г. Скрамтаев. – М., 1936.

114. Скрамтаев, Б.Г. Способы определения состава бетона различных видов / Б.Г. Скрамтаев, П.Ф. Шубенкин, Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1966. – 160 с.

115. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.

116. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, Ю.А. Соколова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: РААСН, 2001. – 284 с.

117. Тимохин, Д.К. Органические добавки для цементных бетонов / Д.К. Тимохин, И.И. Юрасова, Е.Е. Дворецкий // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. – 2011. – № 1. – С. 116-121.

118. Тимохин, Д.К. Структурообразование цементного камня, модифицированного гидроксилсодержащими добавками углеводов / Д. К. Тимохин, Н.А. Козлов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2010. – № 19. – С. 69-75.

119. Тищенко, Г.П. Влияние электромагнитных полей на химическую стойкость эпоксиполиамида в кислых средах / Г. П. Тищенко, А. Н. Трофимович, В. Н. Шмаленок // Вопросы химии и хим. технологий. – 1985. – № 78. – С. 48-50.

120. Трофимов, Б.Я. Использование отхода производства ферросилиция / Б.Я. Трофимов, Л. Я. Горбунов, Л. Я. Крамар и др. // Бетон и железобетон. – 1987. – № 4. – С. 39 - 41.

121. Хигерович, М.И. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов / М. И. Хигерович, В. Е. Байер – М.: Стройиздат, 1979. – 126 с.
122. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
123. Черкасов, Г.И. Введение в технологию бетона / Г.И. Черкасов. – Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1974. – 311 с.
124. Черкашин, А. Порошковая вакуумная теплоизоляция [Электронный ресурс] / А. Черкашин, В. Пилипенко, В. Данилевский // ais.by: сайт. – URL: www.ais.by/story/12315
125. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 344с.
126. Шейнфельд, А.В. Морозостойкость и морозосолеустойкость высокопрочных бетонов из высокоподвижных смесей / А.В. Шейнфельд, А.В. Батудаева // Международная конференция "Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии". Материалы международной конференции 7-9 октября. – 2002. – г. Волгоград. – С. 136-141.
127. Шестоперов, С. В. Долговечность бетона транспортных сооружений / С. В. Шестоперов. – М.: Транспорт, 1966. – 500 с.
128. Шестоперов С.В. Контроль качества бетона / С.В. Шестоперов. – М.: Высшая школа, 1981. – 244 с.
129. Шмидт, М. Сверхпрочный бетон – строительный материал новых возможностей [Электронный ресурс] / М. Шмидт // www.allbeton.ru: сайт. - URL: www.allbeton.ru/upload/iblock/637/sverhprochniy-beton-sshmidt.doc
130. Шमितько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие / Е.И. Шमितько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. – Воронеж: ВГАСУ, 2005.– 164 с.
131. Юхневский, П. И. Строительные материалы и изделия: учеб. пособие / П.И. Юхневский, Г.Т. Широкий. – Мн.: УП «Технопринт», 2004. – 476 с.
132. Эффект от применения сверхпрочных бетонов [Электронный ресурс] // groupkonstanta.ru: сайт. – URL: http://www.groupkonstanta.ru/super_beton.php

133. Bogush, G.H. Uniform silica particle precipitation: an aggregative growth model / G.H. Bogush, C.F. Zukoski // *J. Colloid. Interfase Sci.* – 1991. – No. 1. – Pp. 19-34.
134. Bowen, D.K. High Resolution X-ray Diffractometry and Topography / D.K. Bowen, B.K. Tanner // Taylor and Francis. – 1998. – 278 p.
135. Brace, W.F. International Conference on the State of Stress Earth / W.F. Brace. – New York: Elsevier, 1964. – P. 110-178.
136. Brown, M.E. Introduction to Thermal Analysis / M.E. Brown // *Techniques and Applications.* – Kluwer, 2001. – 310 p.
137. Carette, G. G. Mechanical properties, durability and drying shrinkage of portland cement concrete in corporation silica fume / G. G. Carette, V. M. Malhotra // *ASTM Concrete Aggregates.* – 1983. – vol. 5. – N1. – Pp. 3.
138. Diefernbach, N. Modernisierung von Zweifamilienhäusern auf unterschiedliche energetische / N. Diefernbach // *Standards unter einatz von Großelementen mit Vakuumdämmung 9 Internationale Passivhaustagung.* – Hannover, 2006. – Pp. 63-68.
139. Giesche, H. Synthesis of monodispersed silica powders / H. Giesche // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1994. – No. 3. – Pp. 189-204.
140. Goldstein, J. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis / J. Goldstein. – Kluwer. – 2002. – 586 p.
141. Guinier, A. Theorie et technique de la radiocristallographie / A. Guinier. – Paris: A. Dunod. – 1964. – 740 p.
142. Halsay, T.C. Fractal measures and their singularities: The characterization of strange sets / T.C. Halsay, M.H. Jensen, L.P. Kadanoff et al // *Phys. Rev. A.* – 1986. – No. 2. – Pp. 1141-1151.
143. Hoek, E. Proceedings of the 1st Congress of the International Society on Rock Mechanics / E. Hoek, Z.T. Bieniawski. – Lisbon, 1966. – Vol. 1. – P. 243-249.
144. Jeknavorian, A. Condensed Polyacrylic Acid-Aminated Palyether Polymers as Superplasticizers for Concrete / A. Jeknavorian, L. Roberts, L Jardine. et al. // *Proceedings Fifth CANMET/ACI Int. Conference.* – Rome, 1997. – SP 173-4.

145. Keefer, K.D. Growth of fractally rough colloids / K.D. Keefer, D.W. Schaefer // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – No. 22. – Pp. 2376-2379.
146. Klug, H.P. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials / H.P. Klug, L.T. Alexander // N.Y.: J. Willey, 1974. – 966 p.
147. Malhotra, V.V. Innovative Applications of Superplasticizers in Concrete – A Review / V.V. Malhotra // *CANMET/ACI Symposium on Advances in Concrete Science Techn.*, oct. 7-10, Proceedings. – Rome, 1997. – Pp. 271-314.
148. Martin, J.E. Scattering from fractals / J.E. Martin, A.J. Hurd // *J. Appl. Cryst.* – 1987. – V.20. – Pp. 61-78.
149. Mather, B. Concrete-Year 2000, Revisited in 1995 / B. Mather // *Adam Neville Symposium on Concrete Technology*, June 12. – Las Vegas, USA, 1995. – Pp. 1-9.
150. Mechtcherine, V. Fracture behaviour of High Performance Concrete / V. Mechtcherine, H. S. Muller // *Finite Elements in Civil Engineering Applications*, M.A.N. – Lisse, The Netherlands: Hendriks & J.G. Rots (eds.), Balkema Publishers, 2002. – Pp. 35–44.
151. Murell, S.A.F. Proceedings of the 5 the Rock Mechanics Symposium / S.A.F. Murell. – New York, 1963. – P. 563-577.
152. Ohta, A. Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers / A. Ohta, T. Sugiyama, Y. Tanaka // *Proceedings Fifth CANMET/ACI Int. Conference.* – Rome, Italy, 1997. – SP 173-19.
153. Philipse, A.P. Quantitative aspects of the growth of (charged) silica spheres / Philipse A.P. // *Colloid Polym. Sci.* – 1988. – No. 12. – Pp. 1174–1180.
154. Schmidt, M. Ultra High Performance Concrete (UHPC) / Schmidt M., Fehling E., Geisenhanslake C. (eds.) // *Proceedings of the 1st International Symposium on Ultra High Performance Concrete Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau.* – Universitat Kassel. – Heft 3. – 2004.
155. Svergun, D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria / D.I. Svergun // *J. Appl. Cryst.* – 1992. – V. 25. – Pp. 495-503.

156. Svergun, D.I. Small-Angle-Scattering-Data Treatment by the Regularization Method / D.I. Svergun, A.V. Semenyuk and L.A. Feigin // *Acta Cryst.* – 1988. – V. A44. – Pp. 244-250.
157. Taylor, H. Proposed Structure for C-S-H Gel / H. Taylor // *J. Amer. Ceramic Soc.* – 1986. – V. 69. – Pp. 464-467.
158. Uchikawa H. Influence of Characteristics of Sulfonic Acid-Based Admixture on Interactive Force Between Cement Particles and Fluidity of Cement Paste / H. Uchikawa, Sh. Hanehara // *Proceedings Fifth CANMET/ACI Int. Conference.* – Rome, Italy, 1997. – SP173-2.
159. Ultra-High Performance Concrete: A State-of-the-Art Report for the Bridge Community / Publication Number: FHWA-HRT-13-060. – June 2013.
160. Vstovsky, G.V. Transform information: A symmetry breaking measure / G.V. Vstovsky // *Found. Phys.* – 1997. – No. 10. – Pp. 1413-1444.
161. Wendlandt, W. Thermal Analysis / Wendlandt W. // Willey. – 1986. – 833 p.
162. Wolsiefer, J. Ultra High Strength Field Placeable Concrete in the Range 10.000 to 18.000 psi (69 to 124 MPa) / J. Wolsiefer // *Annual Convention ACI.* – Atlanta, Georgia, 1982.

ПРИЛОЖЕНИЯ

«УТВЕРЖДАЮ»
 Генеральный директор
 ООО «Минпол»
 Д.Н. Ширманкин
 «2» февраля 2015 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся – представитель ООО «Минпол» г. Саранск в лице генерального директора Д.Н. Ширманкина и представители архитектурно-строительного факультета ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева» в лице академика РААСН, д.т.н., профессора, заведующего кафедрой «Строительные конструкции» В.П. Селяева, аспиранта кафедры «Строительные конструкции» А.В. Колотушкина составили настоящий акт о том, что на основании проведенных на кафедре строительных конструкций исследований по теме «Разработка методов электромагнитной и химической активации с целью повышения прочности цементных композиций» (научный руководитель д.т.н., профессор кафедры строительных конструкций В.П. Селяев, исполнитель – аспирант кафедры «Строительные конструкции» А.В. Колотушкин) для организации промышленного внедрения на ООО «Минпол» переданы рекомендации по изготовлению цементных композиций для высокопрочных бетонов.

Цементные композиции с применением тонкодисперсных минеральных наполнителей и многофункциональных поликарбоксилатных суперпластификаторов применялись при изготовлении изделий предприятия из бетона: тротуарной плитки, бортовых камней, водостоков. Полученная продукция обладает высокой прочностью и стойкостью к воздействию агрессивных сред.

Представитель ООО «Минпол»

Генеральный директор



Д.Н. Ширманкин

Представители ФГБОУ ВПО

«МГУ им. Н.П.Огарева»

Зав. кафедрой

«Строительные конструкции»

академик РААСН, д.т.н., профессор



В.П. Селяев

Аспирант

А.В. Колотушкин

«УТВЕРЖДАЮ»



2015 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся - представитель ООО «Волговятстрой» г. Саранск в лице генерального директора А. В. Матросова и представители архитектурно-строительного факультета ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева» в лице академика РААСН, д.т.н., профессора, заведующего кафедрой «Строительные конструкции» В. П. Селяева, аспиранта кафедры «Строительные конструкции» А. В. Колотушкина составили настоящий акт о том, что на основании проведенных на кафедре строительных конструкций исследований по теме «Разработка методов электромагнитной и химической активации с целью повышения прочности цементных композиций» (научный руководитель д.т.н., профессор кафедры строительных конструкций В. П. Селяев, исполнитель - аспирант кафедры «Строительные конструкции» А.В. Колотушкин) для организации промышленного внедрения на ООО «Волговятстрой» переданы рекомендации по изготовлению цементных композиций для высокопрочных бетонов.

Цементные композиции с применением тонкодисперсных минеральных наполнителей и многофункциональных поликарбоксилатных суперпластификаторов применялись при устройстве высокопрочных бетонных полов. Внедрённые составы позволили в 2-3 раза сократить срок ввода полов в эксплуатацию, обладают повышенной прочностью, износостойкостью, удобоукладываемостью.

Представитель ООО «Волговятстрой»

Директор

А. В. Матросов

Представители ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н.П.Огарева»

Зав. кафедрой

«Строительные конструкции»

академик РААСН, д.т.н., профессор

Аспирант

В. П. Селяев

А. В. Колотушкин

УТВЕРЖДАЮ
 Проректор по учебной работе
 ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н.П.Огарёва»
 Доктор филологических наук, доцент



А.Ю. Маслова
 2015 г.

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы Колотушкина А.В. «Разработка методов электромагнитной и химической активации с целью повышения прочности цементных композиций»

Результаты диссертационной работы Колотушкина Алексея Владимировича на тему «Разработка методов электромагнитной и химической активации с целью повышения прочности цементных композиций» 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 активированных с помощью электромагнитного поля и химических добавок цементных композитов 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 Колотушкина А.В. результаты исследования включены в рабочие программы магистратуры по направлению подготовки 270800.68 профиль «Фундаментальные основы прогнозирования и повышения надёжности, долговечности строительных материалов, конструк-

ций зданий и сооружений» для следующих дисциплин: «Фундаментальные основы сопротивления материалов химическим и физическим воздействиям», «Долговечность строительных конструкций», «Расчёт ограждающих конструкций».

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

jam
"Подпись _____ заверяю"
Селяев В.П. Ерастов В.В.
Начальник управления кадров
Савинов С.В. Савинов