

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

На правах рукописи



Колотушкин Алексей Владимирович

**ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ
И ХИМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ
НАПОЛНЕННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ**

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 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕТОНА. ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ. ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, СВОЙСТВА.....	11
1.1 Современные технологии производства бетона. Компоненты, методы подбора состава.....	11
1.2 Влияние активации цементных вяжущих на химическое сопротивление и прочность цементных композитов.....	24
1.3 Методы повышения прочности цементных композитов	31
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1.....	38
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
2.1 Материалы, применяемые при исследовании свойств композитов.....	39
2.2 Исследование частиц дисперсного микрокремнезёма, полученного из диатомита Атемарского месторождения.....	45
2.3 Методы исследования.....	53
2.4 Планирование эксперимента и статистические методы анализа экспериментальных данных.....	57
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2.....	60
3 ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ.....	62
3.1 Анализ гипотез, применяемых для описания разрушения материалов.....	62
3.2 Экспериментальное определение коэффициента трения бетона о бетон.....	69
3.3 Модель разрушения цементного композита под действием сжимающих нагрузок.....	73
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....	81

4 ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ БЕТОНОВ.....	82
4.1 Разработка и оптимизация составов цементных вяжущих для высокопрочных бетонов.....	82
4.2 Влияние наполнителей и пластификаторов на химическое сопротивление цементных композитов водным растворам, содержащим ионы хлора.....	88
4.3 Влияние наполнителей на химическое сопротивление цементных композитов водным растворам, содержащим сульфат-ионы.....	110
4.4 Влияние крупности песчаного заполнителя на свойства бетона.....	120
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....	128
5 ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	130
5.1 Влияние напряженности магнитного поля на время схватывания цементных композитов	130
5.2 Влияние технологических режимов магнитной активации на прочностные показатели цементных композитов.....	132
5.3 Исследование влияния напряженности магнитного поля на динамический модуль упругости.....	135
5.4 Техничко-экономическая оценка применения добавок микрокремнезёма из диатомита Атемарского месторождения и пиритных огарков для наполнения цементных композитов.....	145
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5.....	148
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	152
Приложение А.....	174
Приложение Б.....	175
Приложение В.....	176

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационного исследования

В мировой строительной практике стремительно возрастают доля высокопрочных бетонов и их роль в сооружении современных высотных зданий и большепролётных конструкций. 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.

Специалисты в области строительного материаловедения Ю. М. Баженов, В. Т. Ерофеев, В. И. Калашников, С. С. Каприелов, П. Г. Комохов, В. С. Лесовик, В. П. Селяев, В. И. Соломатов, С. В. Федосов, Е. М. Чернышов отмечали, 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. Химическое сопротивление цементных композитов, наряду с прочностными характеристиками, в значительной степени зависит от структуры цементного камня.

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

Наиболее доступным способом управления процессом формирования структуры и характеристик цементных композитов является использование полифункциональных химических добавок на основе супер- и гиперпластификаторов и тонкодисперсных минеральных наполнителей. Однако влияние тонкодисперсных минеральных наполнителей, а также супер- и гиперпластификаторов на химическое сопротивление цементных композитов изучено недостаточно. Поэтому проблема повышения прочности, химического

сопротивления и сокращения сроков схватывания цементных композитов без снижения прочностных характеристик является актуальной. Ее решение позволит повысить долговечность и надежность зданий и сооружений.

Степень разработанности темы исследования

Вопросам повышения прочности цементных композитов в последние годы много внимания уделяется в работах российских и зарубежных учёных. Повышение прочности и создание высокопрочных бетонов является основным трендом современного строительного материаловедения.

Для повышения прочности цементных бетонов предлагались различные методы активации вяжущего: процессы механической активации рассмотрены в работах О. Я. Берга, И. Н. Ахвердова, Г. Н. Писанко, Ю. М. Баженова; методы химической активации предложены в работах В. И. Соломатова, А. В. Саталкина, В. И. Калашникова; методы, основанные на применении суперпластификаторов в комбинации с аморфным микрокремнезёмом, описаны С. С. Каприеловым; электромагнитная активация предлагается в работах С. В. Федосова, В. Т. Ерофеева. Однако многие процессы, сопутствующие повышению прочности и структурообразованию, связанные с появлением новых супер- и гиперпластификаторов (Sika ViscoCrete, Хидетал и др.), аморфных микрокремнезёмов с более высоким содержанием оксида кремния и зёрен с крупностью наноразмерного уровня, новых экспериментальных установок для создания магнитных полей с целью активации смесей цементных композитов, остаются недостаточно изученными с позиции концепции повышения прочности и химического сопротивления цементных композитов.

Существуют разные точки зрения на моделировании работы железобетонных конструкций в условиях воздействия на них агрессивных сред. Некоторые исследователи придерживаются мнения о затухающем характере деградации из-за развития кольматационного эффекта. Другой подход состоит в том, что процесс деградации не затухает, а развивается во времени до полного разрушения образца. В связи с этим механизм химического сопротивления

цементных композитов нуждается в дополнительном экспериментально-теоретическом обосновании.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационного исследования является экспериментально-теоретическое обоснование закономерностей повышения прочности и химического сопротивления цементных композитов, изготовленных с применением тонкодисперсных минеральных наполнителей, супер- и гиперпластификаторов, и разработка рекомендаций по стабилизации свойств в процессе эксплуатации. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

– разработать аналитическую модель разрушения бетона под действием растягивающих и сжимающих нагрузок, объясняющую механизм разрушения (отрывной или сдвиговой) при сжатии, зависимость прочности бетона от размеров дефектов структуры и зерен заполнителя и коэффициента трения бетона о бетон;

– экспериментально определить величину коэффициента трения бетона о бетон и установить корреляцию между прочностью при сжатии, растяжении и коэффициентом трения;

– установить закономерности воздействия внешних агрессивных сред, содержащих ионы хлора и сульфат-ионы, на высокопрочные цементные композиты; разработать методы определения основных параметров (физических характеристик) химического сопротивления, которые дают возможность оценить ресурс и долговечность изделий из цементных композитов;

– разработать составы цементных композиций для высокопрочных бетонов с применением суперпластифицирующих добавок в комбинации с тонкодисперсными активными минеральными наполнителями;

– изучить химический, элементный, гранулометрический состав микрокремнезема полученного золь-методом из диатомита Атемарского месторождения, Республики Мордовия, и оценить возможность его применения

для наполнения цементных вяжущих;

– изучить влияние магнитных полей соленоида на прочность и сроки схватывания наполненных цементных композитов.

Научная новизна работы

Теоретически из анализа теорий Кулона – Навье и Гриффитса разработана модель сопротивления бетона силовым воздействиям, согласно которой разрушение бетона рассматривается как процесс развития трещин под действием касательных и нормальных сжимающих напряжений. При этом наиболее неблагоприятной ориентацией трещины является её расположение к направлению силовых линий под углом 90° при растяжении и 45° при сжатии. Установлена корреляционная зависимость между прочностью бетона при сжатии и при растяжении и коэффициентом трения бетона о бетон, вид которой определен аналитически и адекватность подтверждена экспериментальными данными. Экспериментально установлено, что коэффициент трения бетона о бетон может изменяться в пределах 0,5–0,8 для бетонов классов В25–В50 и его величина коррелируется с классом бетона по прочности на сжатие прямо пропорциональной зависимостью.

Выявлены закономерности воздействия внешних агрессивных сред, содержащих ионы хлора и сульфат-ионы, на высокопрочные цементные композиты. Установлено, что на начальном этапе коррозии заметно проявление кольматационного эффекта и временное повышение прочности, но после 28 суток взаимодействия цементных композитов с водными растворами соляной и серной кислот наблюдается разрушение структуры и падение прочности. При взаимодействии цементных композитов с раствором NaCl кольматационный эффект более продолжителен. Экспериментально показано, что включением в состав цементных композитов пластифицирующих добавок и тонкодисперсных минеральных наполнителей, содержащих диоксид кремния, можно замедлить процесс коррозии и повысить химическое сопротивление и прочность цементных композитов. Предложены и обоснованы методы определения

основных характеристик химического сопротивления (предельная сорбционная емкость, коэффициент диффузии, коэффициент химического сопротивления).

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

Установлены морфологические характеристики частиц микрокремнезёма, полученного из диатомита Атемарского месторождения, топографические и фрактальные параметры их поверхности, объясняющие его высокую реакционную активность, что позволяет использовать этот полидисперсный материал как активную добавку к сухим строительным смесям и цементным композитам.

Установлено, что магнитная активация сокращает сроки схватывания (начала схватывания – на 30–48 %, конца схватывания – на 26–39 %) и повышает прочность (до 30 %) цементных композитов, наполненных пиритными огарками, определены оптимальные режимы их твердения.

Теоретическая и практическая значимость работы

Расширены теоретические основы механики разрушения бетона: получена аналитическая зависимость между отношением прочности бетона при сжатии к прочности при растяжении и коэффициентом трения; теоретически установлено, что при разрушении элемента микроструктуры бетона наиболее неблагоприятной ориентацией трещины является расположение её к направлению силовых линий под углом 90° при растяжении и 45° при сжатии.

Обоснованы методы определения сорбционных характеристик, опирающиеся на законы физической химии.

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

Выявлены оптимальные режимы магнитной активации наполненных цементных композитов. Показана возможность влияния активации с помощью

магнитных полей на прочностные характеристики цементных композитов. Установлено, что применение магнитной активации даёт возможность получить цементные композиты, наполненные пиритными огарками, с повышенным (до 30 %) пределом прочности при сжатии.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой диссертационного исследования послужили результаты фундаментальных и прикладных научных исследований отечественных и зарубежных учёных в области создания высокопрочных материалов, современные положения теории физической химии и механики разрушения.

Методическую основу диссертационной работы составляли физико-механические и физико-химические методы исследований, методы статистической обработки, анализа и оптимизации результатов экспериментальных данных. При проведении экспериментальных исследований использовались стандартные средства измерений и современное оборудование, прошедшие метрологическую поверку.

Положения, выносимые на защиту

Модель, основанная на применении теорий Гриффитса, Мора и Кулона – Навье, объясняющая механизм разрушения цементных композитов под действием растягивающих и сжимающих нагрузок.

Результаты оптимизации прочностных характеристик цементных композитов и мелкозернистых бетонов с применением поликарбоксилатных суперпластификаторов и микродисперсных добавок.

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

Результаты оптимизации технологических режимов твердения цементных композитов в магнитном поле соленоида.

Степень достоверности результатов работы обеспечивается: сопоставлением теоретических исследований с результатами статистической

обработки экспериментальных данных, полученных нами и другими учёными; проведением исследований на оборудовании, прошедшем метрологическую поверку; применением методов статистического анализа для оценки достоверности, значимости и воспроизводимости результатов экспериментальных исследований.

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» (профили «Промышленное и гражданское строительство» и «Городское строительство и хозяйство»).

Апробация работы

Положения и результаты диссертационного исследования были изложены на научно-технических семинарах кафедры «Строительные конструкции» МГУ им. Н.П. Огарёва, научно-технических конференциях «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (Саранск, 2011, 2012, 2013, 2016 гг.), Всероссийской научно-технической конференции «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций» (Саранск, 2014 г.).

Публикации

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 20 научных работах, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК Минобрнауки РФ, – 8 научных работ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, содержащего 207 наименований, трёх приложений. Материал диссертации изложен на 177 страницах, включает 52 рисунка, 41 таблицу.

1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕТОНА. ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ. ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, СВОЙСТВА

1.1 Современные технологии производства бетона.

Компоненты, методы подбора состава

Современные цементные бетоны – это сложные иерархически организованные масштабнoinвариантные системы, которые на каждом масштабном уровне могут быть представлены двумя обобщёнными компонентами: матрицей и заполнителем [150].

Эволюция технологий производства бетона хорошо просматривается в развитии понятия самого термина «бетон». На первых этапах под бетоном понимали смесь гравия, щебня, гальки с раствором цемента, битума и других вяжущих материалов, приобретающую после засыхания большую прочность. В более поздних исследованиях бетон определяется как искусственный многофазный строительный конгломерат с грубогетерогенной структурой, полученный в результате твердения смеси из вяжущих веществ и заполнителей. Эволюция бетона была связана в основном с развитием и формированием структуры, что в конечном итоге привело к переходу от конгломератной структуры к композитной.

Научные основы структурирования бетонных смесей были заложены в 50-х гг. прошлого века в работах Ю.М. Баженова, который считал, что бетонные смеси занимают промежуточное положение между вяжущими жидкостями и твёрдыми телами [15]. Основными структурообразующими компонентами бетонов являются: цементное вяжущее (цемент и вода), модифицирующие добавки, тонкомолотые наполнители и заполнители.

Структура бетона зависит от структуры бетонной смеси и условий твердения. Ю. М. Баженов предложил рассматривать структуру бетона на двух масштабных уровнях – микро- и макроуровне [11, 12, 13]. И. М. Грушко [35]

предлагает при изучении влияния структурных параметров на свойства бетона рассматривать три масштабных уровня: макро-, мезо-, микроструктуры.

Наиболее универсальный принцип формирования и оптимизации структуры бетона сформулирован В. И. Соломатовым. Он предложил при анализе строения бетона исходить из физического принципа соответствия, который предполагает наличие скейлинга в структурной иерархии. При таком подходе следует рассматривать «структуру в структуре» или «композит в композите» [144, 146].

В дальнейшем этот принцип получил свое развитие в работах В. П. Селяева [22, 140]. Он предложил рассматривать бетон как сложную иерархически организованную масштабноинвариантную систему, состоящую из фракталов, подобных целому. Этот подход, основанный на представлениях Б. Б. Мальденброта [184] о фрактальной геометрии природы, позволил объяснить целый ряд зависимостей прочностных характеристик материалов от структурных параметров. Предложено рассматривать четыре масштабных уровня: санти-, мили-, микро- и наноструктуры. Показано, что разрушение композита начинается с наноструктурного уровня. Предложен критерий разрушения структуры в виде условия:

$$\delta_i \leq 2r_{ni}, \quad (1.1)$$

где δ_i – расстояние между дефектами на i -ом масштабном уровне;

r_{ni} – геометрический параметр области пластической деформации в устье трещины (дефекта).

Теоретически выведено, что прочность композита при сжатии $R_{bi\alpha}$ зависит от размера дефекта r_{ni}

$$R_{bi\alpha} = \frac{4 k_{2i}}{\sqrt{\pi l_{0i} (1-\gamma)}} \alpha^{0,5(1-D)}. \quad (1.2)$$

Установлена зависимость между прочностью композита при растяжении R_{btn} и сжатии R_{bn} и классом бетона B :

$$R_{btn} = \frac{R_{bn(0,6-0,005B)}}{5,4}. \quad (1.3)$$

Из анализа фрактальных моделей следует, что для создания высокопрочных бетонов необходимо повышать прочность композита начиная с наноструктурного уровня, уменьшать геометрические размеры дефектов, формировать структуру так, чтобы расстояние между дефектами в два раза превышало размер области пластического деформирования.

Если рассматривать в историческом аспекте эволюцию технологий производства бетона, то можно отметить, что каждое очередное повышение прочности бетона было связано, прежде всего, с оптимизацией структуры на соответствующем масштабном уровне, применением новых методов технологического воздействия на определённый уровень структуры. Условно можно выделить два этапа эволюции технологий производства бетона.

На первом этапе для повышения прочности бетона прибегали к оптимизации макроструктуры: определяли рациональное соотношение объёмов цемента, песка, щебня и воды, экспериментально-расчётным путём пытались сделать так, чтобы смесь из щебня, песка и цемента обладала наибольшей плотностью с наименьшим объёмом дефектов.

Поверхность заполнителей средних и крупных фракций относительно мала, поэтому плотность упаковки из зёрен при формировании макроструктуры бетона приобретает особое значение. Милли- и микроструктуры материала формируются из зёрен песка и частиц наполнителей, которые, обладая исключительно развитой поверхностью, вступают в физико-химическое взаимодействие с вяжущим. Следовательно, повышение прочности бетона на втором этапе достигалось путём подбора наполнителей, уплотняющих структуру и снижающих общий объём и размеры дефектов. Наполнители должны быть способны взаимодействовать с цементным вяжущим, образуя новые связи. Для этого применяли методы физико-химической модификации поверхности частиц минерального наполнителя.

Если на первом этапе эволюции технологии производства бетона плотность упаковки зёрен средних и крупных фракций и снижение объёма и размера дефектов достигалась путём механических воздействий (вибрация,

прессование, трамбовка и т. д.), то на втором этапе появляются и выходят на первый план методы физико-химической модификации компонентов и смесей.

На первом этапе для получения бетонов с повышенной прочностью предлагалось выполнять следующие требования [21]:

применять высококачественные цементы, промытые щебень и песок со стабильным регулируемым гранулометрическим составом;

подбирать бетонную смесь с оптимальным по весовому содержанию соотношением цемента, песка, щебня и воды;

перемешивание бетонных смесей производить в смесителях принудительного типа или вибросмесителях;

оптимизировать температурные режимы твердения бетона;

для уплотнения бетонной смеси применять двухчастотные вибраторы.

Одни учёные считали, что частоту вибрации необходимо выбирать, ориентируясь на мелкие частицы (Р. Лермит) [21, 88], другие – на крупный заполнитель (А. Е. Десов) [21, 41]; третьи учёные предлагали применять вибровакuumную штамповку [21, 104].

Вполне очевидно, что методы механической активации бетонных смесей энергозатратны, не всегда эффективны и доступны, а предел повышения прочности бетона с применением этих методов был достигнут на уровне 20–50 МПа [54].

Ориентация на производство высокопрочных бетонов начала формироваться в 30-х годах прошлого века. В Германии в 40-е годы лабораторным путем были получены бетоны с цилиндрической прочностью около 130 МПа, однако они не нашли практического применения, т. к. технология, основанная на методах механической активации бетонных смесей, оказалась неэффективной по затратам энергии и других ресурсов [21].

О. Я. Берг [21] обобщил исследования, направленные на создание высокопрочных бетонов, и обосновал основные требования к технологии изготовления и свойствам, которые необходимо учитывать при проектировании тех или иных бетонных и железобетонных изделий и конструкций.

Революционные преобразования в технологии бетонов наметились в конце второго этапа эволюции, когда В. И. Соломатов [145] предложил кроме методов физико-химической модификации поверхности наполнителя более широко внедрять в технологию изготовления цементных бетонов химические методы модификации бетонных смесей. В технологию производства цементных бетонов были привнесены методы, разработанные для полимербетонов (В. И. Соломатов) [144], цементно-полимерных бетонов (А. В. Саталкин) [123].

Было установлено, что при добавлении в цементный композит органических соединений на основе нафталинформальдегида, меламинформальдегида значительно повышается его подвижность, прочность, плотность, морозостойкость. Исследования, касающиеся влияния химических добавок на свойства бетона, обосновали необходимость применения супер- и затем гиперпластификаторов для цементных бетонных смесей, которые позволили резко снизить водоцементное отношение и улучшить другие технологические параметры смеси.

Особое внимание уделялось наполнителям, их химическому и минералогическому составу, применению комплекса бинарных наполнителей. Обращалось внимание на возможность химического взаимодействия частиц наполнителя с компонентами вяжущего, физического взаимодействия частиц – агрегацию, диспергацию, кластерообразование и влияние этих процессов на прочность.

Известно, что в бетоне «слабым звеном» является окись кальция, которая имеет невысокую механическую прочность, легко вымывается из объёма материала водой, растворяется в слабых растворах некоторых веществ [15]. Оказалось, что окись кальция может вступать в пуццолановую реакцию с тонкодисперсной кварцевой пылью, и это взаимодействие улучшает свойства цементного камня, повышает его прочность, плотность и морозостойкость. Именно поэтому в 80-х годах США начали широко применять микрокремнезём в качестве добавки в бетонную смесь. Кварцевая (кремнезёмная) пыль с удельной поверхностью 18–22 тыс. м²/кг (в 50 раз выше, чем у цемента)

заполняет пространство между зёрнами цемента, формирует структуру на микро-, наномасштабных уровнях, вступает в химическое взаимодействие с $\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, образуя кольматанты, упрочняет и уплотняет структуру [117, 168].

В качестве наполнителей цементного вяжущего исследователями предложено применять микрокремнезём, золу-унос, молотый доменный шлак, цеолит [15, 17, 114, 130].

Микрокремнезём (МК) (конденсированная силикатная пыль, пыль кремнезёма) получают несколькими способами: как побочный продукт ферросплавного производства; гель-золь методом из природного диатомита; пирогенным методом путём сжигания хлористых соединений кремния, рисовой шелухи и других веществ и соединений, содержащих аморфный кремнезём. МК производится в виде порошка с истинной плотностью $2100\text{--}2200\text{ кг/м}^3$, насыпной плотностью $100\text{--}200\text{ кг/м}^3$, размерами частиц от 40 нм до $0,2\text{ мкм}$, удельной поверхностью $15000\text{--}20000\text{ м}^2/\text{кг}$. Содержание более 80% SiO_2 в МК представлено в основном аморфной модификацией. Чем выше содержание аморфного кремнезёма в МК, тем выше его пуццолановая активность. МК по сравнению с другими пуццолановыми добавками является наиболее предпочтительным, так как отличается однородностью состава [15, 16, 114]. По данным на 1981 г. МК во всём мире получали в виде отходов при производстве ферросилиция. В настоящее время проводятся исследования по созданию технологий получения микрокремнезёма. По данным базы ФТС России за 2015-2016 годы объём импорта диоксида кремния составил 43000 тонн в год на сумму около 4 млрд. рублей. В России производство дисперсного микрокремнезёма возможно на основе природного диатомита, но необходимо провести исследования в этой области.

Зола-унос представляет собой пыль, которая улавливается фильтрами теплоэлектростанций. Структура пыли представлена полыми и целыми стеклообразными сферами, муллитом, кварцем. Применение золы как добавки к цементу позволяет снизить стоимость цементных композитов, не ухудшая

технических характеристик. Для обеспечения однородности состава необходима дополнительная переработка [15, 114].

Молотый доменный шлак получают путём быстрого охлаждения в водном гранбассейне жидких расплавов доменных шлаков. Удельная поверхность порошков может достигать 800 м²/кг. Доменный шлак может являться вяжущим веществом, позволяющим снизить расход цемента [15, 114].

Тонкомолотый природный цеолит получают из природных цеолитосодержащих пород путём измельчения в специальных диспергаторах. Его применяют в виде минеральной добавки для улучшения свойств цемента, повышения прочности и химического сопротивления цементных композитов [130].

Создание высокопрочных бетонов без химических методов пластификации бетонных смесей сегодня представляется невозможным. Ранее в качестве пластификаторов для бетона использовались сульфаты меламина и нафталина. В современной практике строительства производители изделий и конструкций из бетона обращаются к пластификаторам на основе поликарбонатов и поликарбоксилатов [93].

В работах О.Я. Берга показано, что технология производства высокопрочного бетона и конструкций на его основе практически подобна применяемой при изготовлении традиционного бетона и конструкций [21].

Проектирование состава бетона производится расчётно-экспериментальным методом. Проводится предварительный расчёт, и экспериментально-опытным путём устанавливаются необходимые свойства материалов для разрабатываемого состава бетона.

Водоцементное отношение (В/Ц) предлагается определять по формулам [18], учитывающим активность цемента $R_{ц}$, кубиковую прочность бетона R , влажность капиллярного насыщения цемента $W_{нк}^{ц}$, удельную поверхность цемента $S_{уп}^{ц}$ и песка $S_{уп}^{п}$ и их соотношение – С:

$$\frac{В}{Ц} = \frac{0,43R_{ц}}{R - 0,215R_{ц}} \text{ или } \frac{В}{Ц} = \frac{W_{нк}^{ц}}{100} \left(1 + С \frac{S_{уп}^{п}}{S_{уп}^{ц}}\right). \quad (1.4)$$

Выбор и применение химических добавок в сочетании с дисперсными наполнителями предоставляют возможность эффективного управления технологией производства бетона на всех этапах и получения составов цементных композитов с заданными свойствами.

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 влиять на свойства. Добавки делят на две группы [82]:

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

Минеральные добавки становятся неотъемлемым компонентом в технологии производства высокопрочных бетонов и имеют особое значение. Они позволяют отрегулировать процесс формирования структуры цементного бетона, уменьшить водопотребность и тепловыделение бетонной смеси, повысить прочность, водонепроницаемость и коррозионную стойкость. В мировой практике определены нормативные требования к наиболее широко применяемым добавкам: микрокремнезёму, золе-уносу, молотому доменному шлаку и тонкомолотому природному цеолиту [179, 180, 181, 182, 183].

Эффективность или совместимость пластификатора с цементом и тонкодисперсными компонентами бетонной смеси, а также дозировка определяются опытным путём [93].

Методы подбора состава высокопрочных цементных композиций и бетона на их основе базируются на классических основах (парадигмах) оптимизации систем из зернистых включений различных масштабных уровней, снижении объёма и размеров концентраторов напряжений в структуре бетона, повышении относительного объёмного содержания твёрдой фазы и сокращении объёмного содержания пор, повышении степени кристаллизации цементирующего вещества (матрицы) на различных масштабных уровнях, формировании

повышенного количества скрытокристаллических новообразований в матрице, обеспечении надёжного сцепления в контактной зоне между матрицей и заполнителем.

Предложено [11, 15, 33, 38, 57, 86, 133, 140] современную заводскую технологию производства высокопрочных бетонов создавать на основе следующих принципов:

- обеспечение прерывистости гранулометрии заполнителей средних и крупных фракций;

- применение тонкодисперсных наполнителей (микрокремнезёма, золы-уноса, метакаолина и др.), физико-химической активации частиц наполнителей, получения бинарных наполнителей;

- раздельное приготовление вяжущего для микро-, наноструктур в скоростных, турбулентных смесителях, для микроструктуры – в смесителях принудительного типа;

- применения разночастотных уплотняющих воздействий, в том числе и акустических и бифуркационных эффектов;

- применение пластификаторов (супер-, гипер-), позволяющих максимально понизить водоцементное отношение при сохранении необходимой подвижности смеси;

- применение магнитных полей в процессе приготовления бетонной смеси и термообработки изделий.

Современные технологии производства бетонов, основанные на применении гиперпластификаторов, высокоактивных пуццолановых добавок, тонкомолотых высокопрочных наполнителей, дисперсного армирования, заполнителя из высокопрочных пород с зёрнами малой крупности, позволили получить цементные бетоны с прочностью на сжатие 80–200 МПа.

В работах Е. М. Чернышова, Д. Н. Коротких, С. С. Каприелова, В. И. Калашникова описан опыт создания сверхвысокопрочных, крупно- и мелкозернистых бетонов низкой проницаемости агрессивных сред и повышенной коррозионной стойкости [55, 57, 58, 60, 65, 67, 81, 157, 158].

В работах Е. М. Чернышова, Д. Н. Коротких [81, 157, 158] предложена классификация бетонов по пределу прочности при сжатии. Выделено пять групп: I – группа рядовых бетонов с прочностью до 40 МПа; II – группа повышенной прочности (40–80 МПа); III – группа высокопрочных бетонов (80–120 МПа); IV – группа особовысокопрочных бетонов (прочность более 120 МПа); V – группа сверхвысокопрочных и высокотрещиностойких бетонов уникального назначения. Бетоны V структурной группы практически не меняют уровень сопротивления разрушению в водонасыщенном состоянии, что не характерно для бетонов I-IV групп. Так для высокопрочных бетонов IV группы при предельном водонасыщении наблюдается снижение предела прочности на 10–15 %, а суммарной удельной работы разрушения – более чем на 30 %.

В работах С. С. Каприелова [61, 63, 64, 65, 66, 68, 69] описан опыт создания сверхпрочных крупно- и мелкозернистых бетонов низкой проницаемости и повышенной коррозионной стойкости, самоуплотняющихся бетонных смесей с улучшенными деформационными характеристиками, с компенсированной усадкой или самонапряжением. Бетоны были получены с применением органоминеральной добавки серии МБ (ТУ 5743-073-46854090-98), содержащей в своём составе микрокремнезём, золу-унос, суперпластификатор.

С. С. Каприелов [60, 65, 66] предложил классифицировать современные виды высокопрочных бетонов по эксплуатационным признакам (таблица 1.1).

В.И. Калашников предложил классифицировать пластифицированные бетонные смеси с разным расходом цемента по уровню водоредуцирования следующим образом [85]: расход цемента 150–200 кг/м³ – водоредуцирующий эффект 5–7 %; расход цемента 250–300 кг/м³ – 10–15 %; расход цемента 400–600 кг/м³ – 20–35 %. Для создания высокопрочных бетонов в состав бетонной смеси необходимо вводить значительное количество дисперсной фазы в виде активированного порошка [55, 56, 57, 58]. Он также рекомендовал относить к бетонам нового поколения высокопрочные, ультравысокопрочные,

высокофункциональные, реакционно-порошковые, самоуплотняющиеся, самонивелирующиеся цементные композиты [60].

Таблица 1.1 – Основные виды высокопрочных бетонов

№ п/п	Виды бетонов	Характеристика	Область применения
1	Высокопрочные – High-Strength Concrete (HSC)	Прочность при сжатии 80–150 МПа	Элементы каркасов высотных зданий, конструкции мостов, путепроводов и др.
2	Сверхвысокопрочный – Ultra High-Strength Concrete (UHSC)	Прочность при сжатии более 150 МПа	Специальные конструкции и элементы (например, опоры морских буровых платформ в северных широтах)
3	Высокопрочные, высокотехнологичные High Performance Concrete (HPC)	Прочность при сжатии 60–150 МПа, F600, W12	Монолитные несущие конструкции
4	Порошковые Reactive Powder Concrete (RPC)	Мелкозернистые бетоны прочностью 180–250 МПа	Мелкообъёмные ограждающие конструкции и детали
5	Без макродефектов MacroDefect-Free Concrete (MDFC)	Мелкозернистые бетоны пористостью менее 1 % без макродефектов прочностью 150 МПа	Мелкообъёмные элементы и детали
6	Самоуплотняющиеся Self-Compacting Concrete (SCC)	Высокоподвижные самовыравнивающиеся смеси стабильной консистенции с распылом конуса 60 см, не требующие виброуплотнения	Густоармированные конструкции сложной конфигурации
7	Низкой проницаемости и высокой коррозионной стойкости, не требующие «вторичной» защиты	Марка по водонепроницаемости выше W16	Подземные сооружения, эксплуатируемые в условиях агрессивного воздействия жидких сред
8	С улучшенными деформационными характеристиками – Shrinkage compensated Concrete	Бетон с компенсированной усадкой или расширением; с повышенной термической трещиностойкостью	Протяжённые монолитные конструкции: массивные фундаментные плиты

Для бетонов нового поколения предложены следующие названия [59]:
порошково-песчаный бетон (ППБ);
реакционно-порошковый песчаный бетон (РППБ);
порошково-щебёночный бетон (ПЩБ);
реакционно-порошково-щебёночный бетон (РПЩБ).

В. И. Калашников [59] справедливо замечает, что при разработке классификации бетонов физико-механические свойства должны быть основными «реперами». Классификация «должна нести информацию о достигнутой прочности бетона, о марке и виде используемого портландцемента по расходу его на один кубометр бетона, о консистенции использованной бетонной смеси и, возможно, о виде использованной пуццоланической добавки и расходе ее» [59].

Высокопрочные бетоны в настоящее время оказались востребованными в связи со строительством высотных зданий, большепролётных сооружений (мостовых, зрелищных спортивных), скоростных железнодорожных путей, атомных электростанций.

Совет по высотным зданиям и городской среде (СТВИН) ежегодно проводит конкурсы реализованных проектов, которые внесли значимый вклад в развитие «небоскрёбостроения» и городской среды. В 2016 году отметили 632–метровую башню Shanghai Tower, построенную в 2015 году. Она превзошла по высоте «Цзинь Мао» (Jin Mao, 1999 г., высота 421 м) – башню Шанхайского Всемирного финансового центра, которая построена ранее на этой же площадке.

Оригинальные высотные здания построены в Москве (Москва-Сити). Жилой комплекс «Триумф – Палас» в Москве признан самым высоким жилым зданием в Европе (высота 264,5 метра).

В городе Тайпее, в Тайване, в 2003 году построено здание высотой 508 м (со шпилем). В Чикаго уже в 1974 году был построен небоскрёб «Сирс Тауэр» высотой 442 метра. В настоящее время в Санкт-Петербурге строится высотное здание Газпрома (Лахта), которое по высоте может превзойти существующие

небоскрёбы. Все эти уникальные здания строятся с несущим каркасом из железобетона. Использование высокопрочного железобетона в каркасах высотных зданий имеет ряд преимуществ: происходит более эффективная диссипация энергии колебаний зданий при ветровых нагрузках; поперечное сечение ядра жесткости может иметь большее сечение, что повышает жесткость и снижает деформативность; обеспечивается огнестойкость несущих конструкций.

Кроме того, экономический эффект от применения сверхпрочных бетонов является существенным из-за использования меньшего количества сборных элементов, высокой «интеллектуальности» конструкции и проведения работ в «расширенных» погодных условиях. Особенно эффективность применения сверхпрочного бетона проявляется на предприятиях сборного крупнопанельного домостроения [93].

Экономический эффект от применения UHSC в строительных сооружениях и конструкциях приведён в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Эффект от применения сверхпрочных бетонов в строительных сооружениях и конструкциях [166]

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

С точки зрения современной технологии, производство высокопрочного бетона сегодня не представляет принципиальных трудностей. В перспективе высокопрочный бетон может стать основным материалом при строительстве зданий и сооружений из сборных элементов [93].

1.2 Влияние активации цементных вяжущих на химическое сопротивление и прочность цементных композитов

Под активацией принято понимать воздействия, направленные на усиление активности химических веществ, воды, минеральных компонентов, приведение частиц, молекул в состояние, в котором они легче вступают во взаимодействие, химические реакции.

Активированным состоянием вещества называют некоторое критическое промежуточное его состояние, через которое проходит протекающий во времени процесс [38].

Активация цементных вяжущих оказывает существенное влияние на прочностные, деформативные свойства, характер разрушения бетона под нагрузкой, химическое сопротивление, трещиностойкость и долговечность.

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 [111].

Известно, что механические свойства материалов определяются наличием в них дефектов, их природой и концентрацией [22]. Активация цементных композитов на разных масштабных уровнях формирования структуры позволяет снизить объём и линейные размеры дефектов.

Материаловедами предложены следующие способы активации материалов, направленно изменяющих свойства отдельных компонентов или смесей из них: механический, механохимический, химический, физический.

Первые, механические способы активации, которые применялись при изготовлении бетонных смесей, были направлены на улучшение свойств цемента, наполнителей, заполнителей.

Механоактивация материалов происходит за счёт суммарного изменения свободной энергии системы под действием механических сил [85].

Наполнители и заполнители должны обладать достаточной прочностью и стойкостью, содержать минимальное количество дефектов. Для этого заполнитель дробят, разрушая слабые структуры, фракционируют для обеспечения наиболее плотной упаковки в объёме.

Для частиц любого размера силы взаимодействия проявляются в зависимости от их поверхности и объёма. Структурная прочность композита на масштабном уровне крупного заполнителя определяется плотностью и прочностью упаковки. На масштабном уровне тонкодисперсных наполнителей прочность обеспечивается поверхностными и капиллярными явлениями. Поэтому с целью повышения активности цемента и наполнителей часто применяют механические методы активации. Установлено, что дополнительный помол цемента в 2–3 раза увеличивает его удельную поверхность, а прочность цементного композита увеличивается на 50–80 %. Более тонкий помол оказывается неэффективным, так как резко растут энергозатраты при незначительном росте прочности [9, 17, 25].

Количественной оценкой влияния дисперсности наполнителя на свойства цементного композита также установлено, что увеличение удельной поверхности до определённого предела обеспечивает резкое увеличение прочности цементных бетонов, но дальнейшее измельчение становится неэффективным [17].

Наиболее эффективным методом механической активации, применяемым в промышленности, является метод механического легирования (совместное измельчение минеральных, металлических, полимерных порошков в специальных шаровых мельницах с целью изменения свойств поверхности частиц) [50].

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 [20].

Несмотря на разрушения в кристаллической структуре и дефектность, химический состав вещества при активации не изменяется [113].

При получении ультрадисперсных (наноразмерных) частиц работа измельчения пропорциональна главным образом площади образующейся поверхности. Механическую активацию производят с помощью шаровых мельниц, дезинтеграторов. Механическим методом достаточно сложно получить частицы с узким распределением по размерам. Поэтому всё чаще применяются физико-химические методы (вакуумное осаждение, восстановление из химических соединений, термическое разложение прекурсоров, электролиз и др.) [2, 3, 52, 106, 113, 159].

Известны методы физического вакуумного осаждения, химического вакуумного осаждения. При физическом вакуумном осаждении прекурсор (исходное вещество) испаряют и осаждают (конденсируют) на поверхности; при химическом вакуумном осаждении прекурсор испаряют, транспортируют к подложке, на поверхности которой он вступает в химическое взаимодействие со вторым реагентом [77].

Методы химической активации находят широкое применение для получения монодисперсных наночастиц золь-методом, золь-гель-методом. В первом случае в разогретый раствор прекурсора одномоментно вводят второй реагент. При химическом взаимодействии образуется пересыщенный раствор целевого соединения, быстро проходящий нуклеацию и вступающий в стадию роста. Во втором случае прекурсор гидролизуется водой или другими растворами. Затем в процессе реакции поликонденсации образуется

неорганический полимер, который выпадает в осадок. Дисперсность частиц контролируется составом раствора, уровнем pH и температурой [130].

В работе [132] изложен золь-гель метод получения нанопорошков кремнезёма (SiO_2) с размером частиц 20–80 нм из природного диатомита.

При размере менее 100 нм происходит качественное изменение свойств частиц по сравнению с макрочастицами того же самого вещества. Именно с изменением размеров частиц до нанометрового уровня связано проявление уникальных свойств: повышение физической и химической активности, прочности и твёрдости, магнитных и электрических параметров [135, 139].

В последнее время с появлением новых гипер-, суперпластификаторов большое внимание уделяется химическим методам активации компонентов и бетонных смесей. Влияние химической активации наполнителей и смесей на химическое сопротивление и прочность цементных композитов хорошо представлены в работах В. И. Соломатова, Ю. М. Баженова, В. И. Калашникова, С. С. Каприелова, В. П. Селяева и др. [10, 58, 65, 143, 145].

Активацию вяжущих можно производить повышением температуры и давления, введением специальных добавок, химическим и механическим диспергированием 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 [38].

Использование химических добавок (супер-, гиперпластификаторов) позволяет значительно снизить водопотребность бетонной смеси (на 20 % и более), а также понизить расход вяжущих и существенно повысить прочностные характеристики бетона и сопротивляемость воздействию агрессивных сред, позволяет применять при возведении бетонных и железобетонных конструкций литые самоуплотняющиеся и нерасслаивающиеся бетонные смеси. Отрицательным моментом химической модификации бетонных смесей является увеличение себестоимости конечной

продукции [72]. Однако в ряде работ отмечается, что эффективность применения супер-, гиперпластификаторов зависит от вида цемента и его свойств, обусловленных технологией производства и качеством минерального сырья [11, 51, 74]. Поэтому выбор пластифицирующих добавок, сочетающихся с местными строительными материалами, является актуальной задачей, особенно при создании высокопрочного и химически стойкого бетона на основе местного цемента, микрокремнезёма и заполнителя.

Исследования свидетельствуют, что для формирования структур на микро- и наноуровнях традиционные технологические воздействия, основанные на применении механических методов (ударных, вибрационных, прессования), неэффективны. Отмечается, что управление процессом формирования микро-, наноструктур композитов возможно и эффективно путём применения акустических воздействий, магнитных полей, бифуркационных эффектов [86, 92, 133, 140, 154].

В работах Ю. М. Баженова, В. П. Селяева, С. В. Федосова, В. Т. Ерофеева, В. Г. Хозина, Г. А. Фокина, В. П. Селяева, М. В. Акуловой, Л. И. Куприяшкиной, А. В. Матросова [13, 43, 44, 86, 92, 133, 140, 151, 152, 153, 154] описаны результаты исследований по влиянию электромагнитных и акустических воздействий, электрических и магнитных полей, бифуркационных эффектов на формирование структуры композитов.

В статье [29] приводятся результаты исследований по обработке цементного раствора высоковольтными электрическими разрядами. В результате активации получается бетон с более однородным морфологическим составом, в котором преобладают частицы с более мелким размером. Для достижения эффективной активации необходимо, чтобы вводимая в объём материала электрическая энергия была выше энергии ионизации для осуществления механизмов протекания диссоциативно–ассоциативных явлений и выше энергии разрушения кристаллической решётки цементного конгломерата, характеризующей процесс диспергирования цементных зёрен.

В монографии В. Г. Хозина [155] сделан вывод о способности магнитных и электрических полей при оптимальных условиях улучшать свойства композитов, получаемых из реакционноспособных олигомеров. Вероятно, что ориентация молекул приводит к повышению скорости и степени отверждения и к изменению надмолекулярной структуры, а поведение молекул в постоянном магнитном поле определяется их магнитной восприимчивостью [119]. Возможность изменения структуры и свойств эпоксидных композитов под воздействием постоянных магнитных полей подтверждается экспериментально [96]. В работе [1] показано, воздействие магнитного поля на полимерные композитные материалы вызывает их анизотропное упрочнение по направлению действия поля.

В 60-е годы прошлого века активно велись работы по изучению влияния магнитной активации воды затворения на свойства цементных композитов, однако эти исследования были прекращены, поскольку результаты были противоречивыми. В настоящее время это направление вновь пытаются развивать на основе более глубокого изучения механизма активации [38, 43, 105].

Результаты исследований, представленные в работах В. Т. Ерофеева, Д. В. Емельянова и др. [42, 43, 44], подтверждают возможность создания цементных композитов на активированной воде затворения с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными показателями. В используемой исследователями установке вода подвергалась непрерывному регулируемому воздействию магнитного поля различной напряженности с чередующимися по направлению векторами магнитной индукции, электрического поля, а также электромагнитных волн. По мнению авторов исследований, повышение прочности композитов происходит за счёт интенсификации процессов растворения и гидратации цемента, увеличения содержания гидросиликатов кальция.

В работе [14] даётся объяснение электрохимических процессов, происходящих на катоде и аноде установки для электромагнитной активации воды затворения.

Повышение плотности и однородности структуры цементного камня, повышение прочность бетона, затворённого на механомагнитоактивированной воде, отмечается в работах С. В. Федосова, М. В. Акуловой и др. [151, 152, 153]. Для активации в экспериментах использовался роторно-импульсный аппарат периодического действия с постоянным бытовым магнитом.

По результатам исследований [32, 33] установлено, что воздействие магнитного и электрического поля на цементные системы интенсифицирует процессы массопереноса, массообмена и диспергирования частиц, гидратации и структурообразования в системе «цемент-вода».

В работе, выполненной под руководством В. П. Селяева [133], описан положительный опыт активации наполненных цементных композитов с помощью магнитострикционных преобразователей, которые позволяют существенно повысить прочность и плотность материала, понизить пористость. Магнитная активация вяжущих композиций является менее энергоёмкой по сравнению с механохимической активацией. Положительные результаты дают надежду, что эти разработки будут доведены до промышленного внедрения. Совместное применение магнитной и химической активации может привести к неожиданным эффектам повышения прочности цементных композитов.

Магнитная активация вяжущих на основе цемента представляет научный интерес, но исследования по влиянию магнитных полей на наполненные цементные композиции пока проведены в недостаточном объёме, поэтому необходимы дополнительные исследования на составах, отличающихся по виду и природе компонентов цементных композитов. Экспериментальные данные противоречивы и требуют проведения дополнительных исследований для подтверждения полученных результатов, выявления механизма влияния магнитных полей на структуру композита.

1.3 Методы повышения прочности цементных композитов

Свойства бетонов условно можно разделить на четыре группы: физические, химические, механические и технологические. Объединение свойств в те или иные группы производят с учётом отношения материала к виду воздействия, характеризующего сопротивление материала тем или иным факторам. Некоторые свойства могут быть отнесены и к первой, и к третьей группе, так как многие свойства являются производными от основных, таких как плотность, объёмный вес, прочность, однородность, степень кристаллизации.

Для проектирования строительных конструкций особый интерес представляют механические свойства цементных композитов: прочность, деформативность, модуль деформации. Знание этих характеристик даёт возможность рассчитать несущую способность и прогибы конструкций, объяснить механизм разрушения, прогнозировать развитие этого процесса, разработать методы замедления или приостановки процесса разрушения. Для ответа на поставленные вопросы необходимо уметь моделировать процесс разрушения. Моделируя процесс разрушения бетона, можно более чётко и объективно понять, от каких факторов зависит прочность цементного бетона и как её можно повысить. Предлагается формировать расчетные модели разрушения бетонов, опираясь на принципы механики хрупкого разрушения [47, 103].

Первоначальные гипотезы механики разрушения рассматривали тела как абсолютно однородные структуры (теория Галилея). Ставший на долгие годы классическим закон Гука о пропорциональности напряжений и относительных деформаций отражает основные черты зависимости межатомных сил притяжения-отталкивания от расстояния между атомами.

В 1920 году А. Гриффитс отошёл от представлений об абсолютной сплошности материала и проанализировал разрушение как процесс, который сопровождается ростом трещин.

Установлено, что при изготовлении материалов и изделий, а также в процессе их эксплуатации непременно формируются различные дефекты, поры. В результате действия нагрузок, воздействия внешних сред со временем развиваются трещины, образующие системы на различных масштабных уровнях, что в итоге может привести к снижению несущей способности и последующему разрушению [22, 47, 48, 73].

А. Гриффитс, анализируя баланс энергии, высвобождаемой в процессе роста трещины $2l$, и накапливаемой поверхностной энергии предложил критическое напряжение (напряжение разрушения) определять по формуле:

$$\sigma = \sqrt{2E\gamma/(\pi l)}, \quad (1.5)$$

где γ – удельная плотность поверхностной энергии; E – модуль Юнга.

Формула (1.5) устанавливает зависимость между прочностью и размерами дефектов в структуре материала.

В качестве альтернативы энергетическому подходу механики разрушения, опирающемуся на закон сохранения и превращения энергии, Е. Орован предложил силовую модель, основанную на рассмотрении условий равновесия внешних и внутренних сил (внешних нагрузок и сил межмолекулярного сцепления).

С позиции силового подхода теории прочности вершина трещины представляет собой место наибольшей концентрации напряжений.

Возможны три основных случая деформаций у вершины трещины: отрыв (расхождение в противоположных направлениях), поперечный сдвиг (скольжение «берегов» трещины друг по другу), продольный сдвиг (аналогично разрезанию ножницами).

Критерием, который определяет начало роста трещины, является коэффициент интенсивности напряжений K . Например, формула для варианта с отрывом в результате растяжения пластины с трещиной при действии равномерно распределённой нагрузки и сосредоточенной силы будет выглядеть следующим образом:

$$\sigma = K_1/\sqrt{\pi l}. \quad (1.6)$$

В 50-е годы прошлого столетия академик С. Н. Журков сформулировал кинетическую теорию прочности, согласно которой развитие трещины рассматривается как процесс последовательного разрывания связей в её вершине под действием механических напряжений.

Основная формула теории С.Н. Журкова определяет время жизни до разрыва образца под нагрузкой (долговечность тела) τ . Согласно работе В. П. Селяева [136] с учётом химической энергии формула С. Н. Журкова принимает вид:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma - \nu c}{RT}, \quad (1.7)$$

где τ_0 – частота колебаний атомов; R – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; RT – энергия теплового колебания атомов; U_0 – энергия связи; $\gamma\sigma$ – эквивалент энергии деформации; ν – химический потенциал; c – концентрация среды. Рост напряжений и химической энергии ведёт к сокращению долговечности тела.

В работах В. М. Бондаренко и В. П. Селяева [22, 140] отмечено, что разрушение структуры зарождается на микроуровне как локальный акт продвижения микротрещины до точки бифуркации, в которой находится пора или зерно наполнителя, и в устье трещины происходит сброс критической плотности энергии.

В точке бифуркации возможно ветвление, изменение механизма и направления развития трещины разрушения. На пути продвижения трещины разрушения возможны несколько точек бифуркации, поэтому излом приобретает древовидную форму [22, 140].

Прочность бетона при сжатии зависит от структурных составляющих. А. Е. Шейкин [161] предложил эмпирическую формулу, описывающую зависимость прочности бетона от относительного объёмного содержания матрицы и заполнителя (q_1, q_2), прочности матрицы R_1 , модулей Юнга и

Пуассона (E_1, E_2, μ_1, μ_2), θ – размера окаймляющей трещины в относительных единицах l/d :

$$R_b = \frac{R_1}{1 - \frac{\left(\frac{E_2 \mu_1}{E_1} - \mu_2\right)(1-\theta)}{\left(\frac{q_1 + E_2}{q_2 + E_1}\right)}}. \quad (1.8)$$

Анализ формулы (1.8) показывает, что зависимость прочности от величины θ более значительна, чем от соотношений $\frac{E_2}{E_1}$ и $\frac{q_1}{q_2}$.

Прочность материалов напрямую зависит от его плотности и пористости. В общем виде зависимость прочности от пористости [40] можно представить в виде:

$$R = R_0(1 - \Pi)n, \quad (1.9)$$

где R_0 – прочность беспористого материала;

n – показатель структурной особенности.

Я. Л. Арадовский [6] предлагает пористость бетона определять эмпирической формулой вида:

$$\Pi = \frac{\frac{V}{\Omega} - (\omega\Omega)/\rho_{ж}}{\frac{1}{\rho_{и}} + V/\Omega}, \quad (1.10)$$

где $\omega\Omega$ – объём связанной воды; ω принимается равным 0,15;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкой фазы;

$\rho_{и}$ – истинная плотность цемента.

С учётом проведённого анализа можно утверждать, что прочность бетона зависит от размера дефекта структуры (А. Гриффитс), количества неоднородностей и дефектов (В. М. Бондаренко, В. П. Селяев), концентрации напряжений и температуры (С. Н. Журков), соотношения модулей упругости и объёмного содержания матрицы и наполнителя (А. Е. Шейкин), полноты сцепления матрицы и заполнителя (А. Е. Шейкин), количества и размера пор (А. Е. Шейкин).

Предложено два основных пути повышения прочности материалов [22, 140]:

1. Устранение или уменьшение числа дефектов (для металлов дислокаций), создание чистых материалов с правильным атомно-кристаллическим строением.

2. Увеличение числа неоднородностей; создание препятствий, тормозящих развитие и распространение дефектов; уменьшение размеров основных структурных блоков, дефектов, включений; рациональное распределение дефектов, демпфирующих, усиливающих включений по объёму материала; создание условий для более равномерного нагружения связей при реализации дискретного механизма разрушения.

Рассмотрим первый путь повышения прочности бетона, основанный на уменьшении размеров пор и дефектов, оптимизации количества пор и обеспечении максимального сцепления матрицы с заполнителем. Эти задачи можно решить технологическими методами: уменьшить В/Ц, применить супер- и гиперпластификаторы, уменьшить размер частиц заполнителя и т. д.

Пористость и плотность бетона зависят от подвижности и водопотребности бетонной смеси. Большинство авторов, чьи труды посвящены использованию суперпластификаторов в технологии бетона, говорят об их сильном разжижающем действии. В подвижных смесях эффект разжижения заметен сильнее, чем в жёстких смесях, имеющих низкое водоцементное отношение. Для наиболее эффективного действия суперпластификатора, которое заключается в уменьшении сил сцепления между частицами посредством создания мономолекулярного слоя на поверхности частиц цемента в дисперсной водной среде, требуется достаточное количество несвязной воды. Однако даже в жёстких смесях использование суперпластификатора позволяет понизить расход воды, повысить удобоукладываемость и прочность [51, 82].

Эффект повышается с возрастанием дозировки суперпластификатора. Удобоукладываемость при этом улучшается с увеличением расхода цемента и воды, т.е. с увеличением объема цементного теста в смеси [51].

Уменьшение В/Ц имеет линейную зависимость при добавлении 0,2–1 % пластифицирующей добавки от массы цемента. При 1% содержании

суперпластификатора водопотребность понижается на 25–30 %. При введении более 1 % добавки эффективность её влияния изменяется незначительно [17, 51]. Создаётся возможность для повышения подвижности смеси с некоторым снижением В/Ц, что благоприятно сказывается на долговечности бетона.

Время сохранения подвижности смеси является весьма значимым технологическим фактором при проведении бетонных работ, изготовлении железобетона. Введение суперпластификаторов позволяет сократить водоцементное отношение и интенсифицировать процесс гидратации, в результате чего уменьшается количество дефектов в бетоне, структура формируется более однородной, меняется характер пористости. Применение суперпластификаторов даёт возможность управлять процессом формирования структуры [51, 82, 84].

В свою очередь понижение водоцементного отношения приводит к ускорению кинетики структурообразования и уменьшению сроков сохранения подвижности. Если же пластифицирующую добавку ввести в раствор после воды затворения, то появится возможность продлить сохраняемость пластичных свойств бетонной смеси. Пластификатор желательно вводить в предварительно перемешанную смесь (достаточно несколько минут), так как в этом случае уменьшается количество трёхкальциевого алюмината и гипса, которые могут адсорбировать суперпластификатор. Такой способ даёт существенную экономию добавки относительно его введения непосредственно с водой затворения. Увеличить время сохранения подвижности также возможно за счет многократного порционного добавления суперпластификатора, однако это может явиться причиной негативного изменения структуры пор и понижения морозостойкости [51, 82, 84].

При проведении бетонных работ необходимо обеспечить нерасслаиваемость смесей, что является важным моментом в обеспечении однородности материала. Ввиду того, что бетонная смесь состоит из многих компонентов, то в течение схватывания возможно проявление седиментации [27, 82, 84].

Пластификация бетонных смесей обеспечивает меньшую водопотребность, снижает вероятность образования раковин, каверн, пор и других дефектов [51, 82].

Использование суперпластификатора помимо увеличения прочности позволяет создавать бетоны с повышенной долговечностью.

Суперпластификаторы позволяют повысить газо-, водонепроницаемость, морозостойкость, солестойкость, износостойкость бетона [51]. Добавление в смесь суперпластификаторов обеспечивает существенный рост плотности и прочности бетона, однако его морозостойкость не всегда при этом повышается. Для повышения морозостойкости рекомендуется применять воздухововлекающие добавки (например, добавка типа НЧК и др.), которые формируют более однородную структуру пор малого размера, что положительно сказывается на прочности бетона [51, 82].

При введении суперпластификатора меняется капиллярно-пористая структура материала. С сокращением водоцементного отношения она уплотняется, становится менее проницаемой, а при неизменном В/Ц почти не изменяется. Поэтому при использовании суперпластификаторов, снижающих В/Ц, морозостойкость, водонепроницаемость и прочность увеличиваются [49, 82].

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 активация воды затворения, ультразвуковая активация цемента и др. Наибольшее распространение в технологии сборного железобетона из всех перечисленных методов получили тепловая обработка и применение химических добавок для бетона [38].

Производство высококачественных бетонов будущего возможно как с помощью применения существующих традиционных материалов (при этом

должно быть обеспечено качество структуры различными способами активации и тщательным подбором состава, основанным на математических и экспериментальных методах), так и с использованием современных высокотехнологичных компонентов, комплексных модификаторов.

Выбор пути создания высокопрочных бетонов и конструкций на их основе должен опираться на знание процессов разрушения и формирования структуры бетонов и применение технологий, обеспечивающих получение однородных структур с оптимальным содержанием пор и дефектов заданного размера.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

Для создания высокопрочных бетонов необходимо:

1. Повышать прочность композита, начиная с наноструктурного уровня, технологическими приёмами уменьшать геометрические размеры дефектов структуры, формировать структуру таким образом, чтобы расстояние между дефектами в два раза превышало размер области пластического деформирования.

2. Особое внимание уделять наполнителям, их химическому и минералогическому составу, возможности вступать во взаимодействие с компонентами цементного вяжущего, при этом уплотняя структуру, повышая прочность и снижая общий объём и размеры дефектов.

3. Рассмотреть возможность производства и применения дисперсного микрокремнезёма на основе диатомита, провести исследование свойств синтезированного микрокремнезёма на пригодность в качестве наполнителя цементных композиций.

4. Определить вид пластификатора, применение которого наиболее эффективно при производстве высокопрочного бетона на основе цемента ОАО «Мордовцемент».

5. Провести дополнительно исследования по влиянию магнитных полей в процессе твердения, прочность и структуру цементных композитов.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы, применяемые при исследовании свойств композитов

С целью повышения прочностных свойств цементных композитов проводились экспериментальные исследования с использованием методов химической и магнитной активации. Вяжущим компонентом в составах использовался цемент ПЦ 500-Д0 ОАО «Мальцовский цементный завод», а также цементы ПЦ 500-Д0-Н и ПЦ 400-Д0 ОАО «Мордовцемент» по ГОСТ 10178-85. 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 5743-073-46854090-98 «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 микрокремнезем имеет следующий химический состав:

SiO₂: 86–92 %; Al₂O₃: 0,6–0,8 %; Fe₂O₃: 0,4–0,7 %; CaO: 0,4–0,9 %; MgO: 0,8–1,0 %; Na₂O: 0,6–0,8 %; K₂O: 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, кг/м 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 /кг	327000

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 двуокиси 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, кг/м ³	170–220
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /кг	100000 ± 20000

Физико-химические показатели комплексного модификатора бетона МБ 10-01 по ТУ 5743-073-46854090-98 приведены в таблице 2.3.

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».

Таблица 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

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.

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 желтоватого цвета	Мутная жидкость светло-жёлтого цвета	бесцветная жидкость	бесцветная жидкость	Мутная жидкость с тёмным оттенком
Плотность, кг/м ³	1400±50	1070–1090	1070–1085	1070–1090	1040–1140
Показатель рН, ед	Не менее 3,3	4,0–6,0	4,0–6,0	4,0–6,0	4,5–5,5

Наиболее широко в качестве магнитных наполнителей используют керамические магнитные порошковые материалы, называемые ферромагнетиками. Основным продуктом для получения мягких и жестких ферромагнетиков является оксид железа Fe_2O_3 . Другими компонентами, входящими в состав ферромагнетиков, являются оксиды или карбонаты цинка, марганца, бария, стронция, свинца и других металлов, определяющие жесткость ферромагнетиков.

Ферромагнетики – это вещества, каждый микрообъем 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 микрообъемов внутри кристалла.

Ферромагнетики обладают исключительно большими положительными значениями магнитной восприимчивости, достигающими до сотен тысяч и миллионов, и сложной нелинейной зависимостью 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 некоторые редкоземельные металлы, а именно: гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий и тулий.

Ферромагнетики обладают рядом особенностей:

- высокой магнитной восприимчивостью, которая нелинейно зависит от напряженности внешнего поля (H) и температуры (T);
- способностью намагничивания до насыщения (b) в сравнительно слабых полях;
- эффектом остаточной намагниченности или гистерезиса;

– ослабеванием эффекта ферромагнетизма с увеличением температуры вследствие разупорядочивающего действия температурного фактора и его полное исчезновение при некоторой температуре, называемой точкой Кюри;

– эффектом магнитострикции, выражающимся в том, что при переходе из пара- в ферромагнитное состояние (и обратно) меняется объем тела (причем изменение 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.

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 не вступившим в реакцию серным колчеданом и окислами иных материалов. Их гранулометрический состав отличается высокой дисперсностью. Размерность зёрен пиритных огарков в подавляющем большинстве (более 90 %) не превышает 0,14 мм.

Таблица 2.5 – Физико-магнитные свойства ферромагнетиков

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Металл	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Удельная теплоёмкость С _p , Дж/(кг·К)	Удельная теплопроводность Н, Вт/(м·К)	Температурный коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁶ ·К ⁻¹	Число Бринелля, МПа	Модуль упругости Е _{дп}	Удельное сопротивление ρ, Ом·м	Температурный коэффициент удельного сопротивления, К ⁻¹	Работа выхода А, эВ	Абсолютная удельная термо-ЭДС S _{абс0} , мкВ·К ⁻¹	Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние Т _к , К	Магнитные свойства
Гадолиний	7890	1310	-	8,8	9,7	-	56200	1,4·10 ⁻⁶	0,0018	3,07	-	-	Φ18
Железо	7870	1540	453	73,3	10,7	50	211000	9,7·10 ⁻⁸	0,00625	4,31	16,6	-	Φ769
Кобальт	8850	1500	445	695	13,5	102	209000	6,4·10 ⁻⁸	0,006	4,41	-20,1	-	Φ1120
Никель	8960	1453	440	75,5	13,2	68	196000	6,8·10 ⁻⁸	0,0067	4,50	-19,3	-	Φ358

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 [135, 138]. Для этого диатомитовую породу сплавляли со щелочными плавнями ($K_2CO_3 - Na_2CO_3$) в муфельной печи при температуре 800 °С. 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 2θ 20°–90° [31, 170]. Дифрактограмма имеет типичный для аморфного материала вид – наблюдается широкое диффузное гало в интервале углов от 20° до 40°, что характерно для дисперсных материалов, в которых отсутствует дальний порядок в расположении составляющих их структурных единиц [189].

ИК – спектры поглощения микрокремнезема, выделенного из Атемарского диатомита, получены на Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-02» в диапазоне волновых чисел 450–4000 cm^{-1} [134, 138]. Вид спектра соответствует аморфному кремнезему: кроме линий, соответствующих колебаниям Si–O связей, присутствует широкая полоса поглощения в области волновых чисел 3300–3600 cm^{-1} и более узкая полоса в пределах 1630–1640 cm^{-1} , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды. Достаточно широкая полоса поглощения ~ 950 cm^{-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, который изучался посредством анализатора размеров частиц Shimadzu SALD-3101, показал, что этот материал 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 [134, 138].

Для исследования процессов, происходящих при нагревании дисперсного микрокремнезема, мы воспользовались данными термогравиметрического анализа [172, 206], проведенного термогравиметрическим анализатором TGA/SDTA 851e 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 этапе 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 [188]. Пик этого эндотермического процесса приходится на 120,5 °С, а его высота достигает 2,9 °С. Второй, менее выраженный, экзотермический пик наблюдается при 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 [121], для которых также характерна структурная модификация в процессе термообработки.

Исследование тонкой структуры поверхности частиц микрокремнезема проведено методом электронной микроскопии [177] с помощью многофункционального растрового электронного микроскопа FEI Quanta 3D 200i при увеличении до 24000×. На микрофотографии (рисунок 2.1) отчетливо видно, что поверхность частицы покрыта порами различных размеров и форм микро- и нанометрового масштабов [138]. Кроме того, наблюдаются протяженные, извилистые углубления, имеющие складчатую структуру, а также агломераты частиц аморфного кремнезема в виде диффузных шароподобных образований.

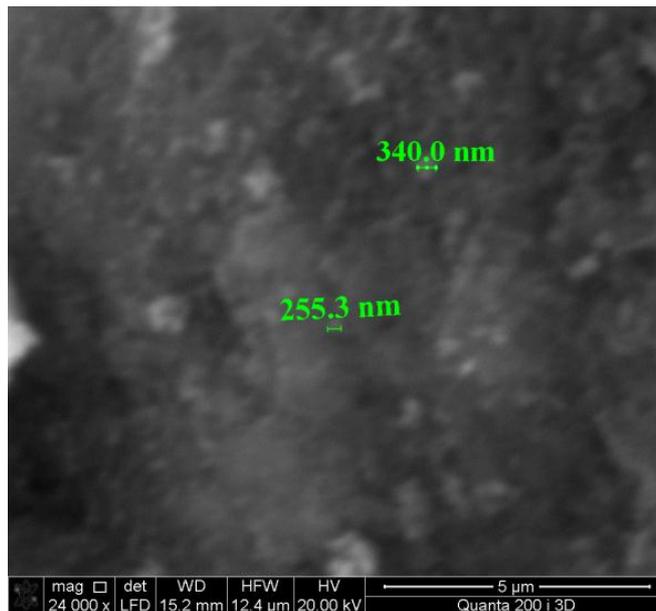


Рисунок 2.1 – Микрофотография частицы аморфного микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения

Структурные неоднородности частиц микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения, исследовались методом малоуглового рентгеновского рассеяния [75, 200, 201] при помощи дифрактометра NecusS3-MICRO. 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. Рисунок 2.2 демонстрирует поведение индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния структурными неоднородностями аморфного микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения.

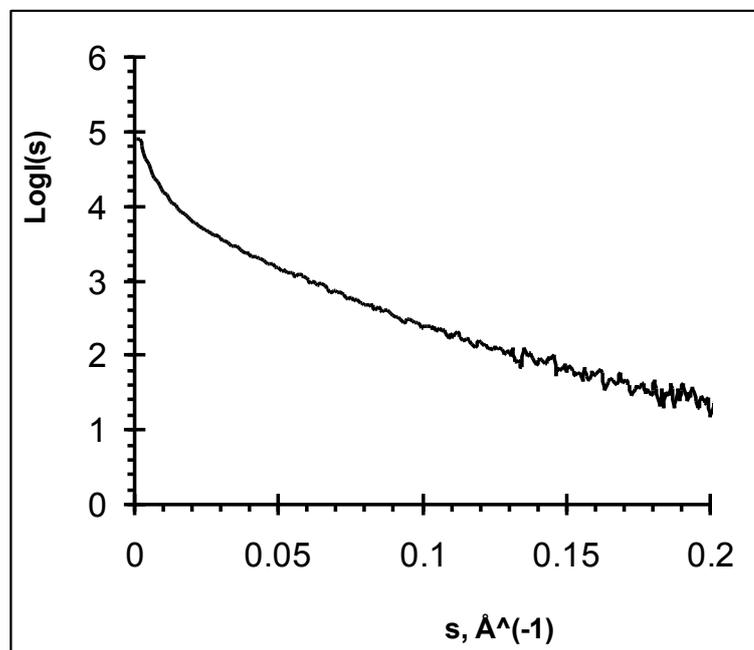


Рисунок 2.2 – Экспериментальная кривая МУРР

Радиусы инерции рассеивающих неоднородностей (пор) и их линейные размеры определялись методом Гинье [178]. Так как поры (и их кластеры) имеют разные линейные масштабы, мы построили приближенную функцию распределения пор по размерам с использованием метода Китайгородского [75] (рисунок 2.3). 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 аморфного микрокремнезема по размерам является наличие протяженного «хвоста» в области больших значений d , что, по-видимому, свидетельствует об относительно небольшом количестве крупномасштабных неоднородностей, участвующих в малоугловом рассеянии. Максимальную долю объема пор аморфного микрокремнезема составляют наиболее мелкие с размерностью 2–20 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [169, 176, 199], в которых обсуждается оболочечная модель строения частиц аморфного диоксида кремния и пустоты (поры) с близкими к найденным нами линейными размерами, характерными для плотноупакованных первичных частиц диоксида кремния при их тетраэдрической, октаэдрической или кубической укладке.

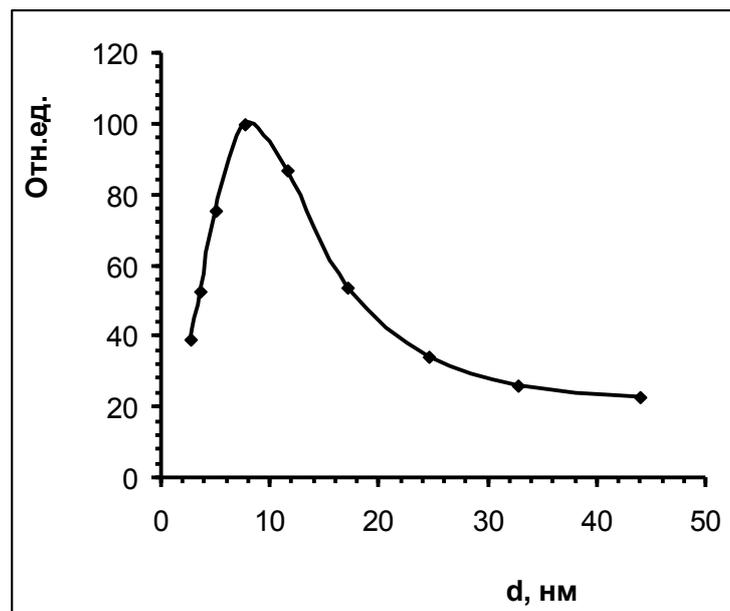


Рисунок 2.3 – Функция распределения рассеивающих неоднородностей (пор) частиц микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения, по размерам

Анализ индикатрисы рассеяния, перестроенной в двойные логарифмические координаты, позволил установить, что в интервале значений векторов $s \sim 0,016\text{--}0,160 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается фрактальный режим рассеяния [193].

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

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

Точками кроссовера кривой $\log I(s) - \log(s)$ можно считать значения s 0,025 и 0,080 Å^{-1} . Фрактальная размерность неоднородностей с линейными размерами $\sim 25\text{--}40$ нм имеет значение $D = 2,32$, а более мелкие образования $\sim 8\text{--}25$ 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 Å^{-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 [134, 138], 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 его использования в качестве активной добавки к сухим строительным смесям [111] и цементным композитам как источника аморфного диоксида кремния при производстве пеностекла, а также, с учетом его высокой термостойкости, как компонент жаростойких бетонов, огнеупорных материалов, теплоизолирующих засыпок.

Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния могут быть полезными при построении топологических моделей теплопроводности зернистых систем, что позволит учесть специфику свойств нанодисперсных материалов, например, их склонность к самоорганизации в кластеры и ансамбли подструктур разных масштабных уровней [77, 184, 205], а также может 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 [77] в неравновесных и метастабильных условиях.

Сравнение частиц микрокремнезема аморфного, полученного из природного диатомита, и частиц микрокремнезема, производимого в России и за рубежом, позволяет сделать вывод о том, что 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 (таблицы 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.

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

Таблица 2.7 – Химический состав Атемарского диатомита, микрокремнезёмов и порошка FRONT – VIP

Оксид, %	Диатомит Атемарский	Микрокремнезём аморфный	Конденсированный микрокремнезём	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

Таблица 2.8 – Гранулометрический состав Атемарского диатомита, микрокремнезёмов и порошка FRONT – VIP

Дисперсный порошок	Крупность, нм	Крупность, мкм
Диатомит Атемарский	360–1500	2–100
Микрокремнезём аморфный	330–450	2–640
Конденсированный микрокремнезём	290–200	2–640
Белая сажа	290–1000	3–1900
FRONT-VIP	290–1000	2–64

Фрактальные характеристики микрокремнезёма аморфного (таблица 2.9), полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, имеют примерно схожие значения с характеристиками порошка FRONT-VIP.

Таблица 2.9 – Фрактальные характеристики исследованных дисперсных материалов

Образец \ Параметр	$\Delta S, \text{Å}^{-1}$	A	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 .

2.3 Методы исследования

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

Взвешивание наполнителей, вяжущих, химических добавок, воды производилось на весах лабораторных ЕК-610i А&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. После 4–5 минутного перемешивания компонентов 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 166-89).

Для измерения температуры в исследованиях применяли, главным образом, стеклянные ртутные термометры для точных измерений (ГОСТ 13646-68) и термометры жидкостные стеклянные (ГОСТ 28498-90), предназначенные для измерения температур в интервале (90–600) °С.

Испытания механических характеристик производили на универсальных разрывных машинах Р-5 и Р-20 и на установке WILLE Geotechnik для испытаний материалов на сжатие. Образцы-призмы размером 20×20×70 мм испытывались на изгиб, а их половинки – на сжатие в металлических пластинах с рабочей площадью 400 мм². Параллельно производились испытания не менее пяти образцов.

Прочность на сжатие определяли по формуле:

$$R_b = P_b/A, \quad (2.1)$$

где P_b – разрушающая нагрузка на сжатие;

A – площадь поперечного сечения.

Прочность на растяжение при изгибе рассчитывали по формуле:

$$R_{bt} = \frac{M}{W} = \frac{3Pl}{2bh^2}, \quad (2.2)$$

где P_{bt} – разрушающая нагрузка на растяжение при изгибе;

l – длина образца;

b и h – ширина и высота образца.

Для создания 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:

$$H = c \cdot i. \quad (2.3)$$

В нашем эксперименте для создания магнитного поля применялась многослойная катушка с количеством витков $N=2100$ и диаметром медного провода 1,2 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. Такой выбор условий твердения позволяет выявить влияние магнитных полей на твердение композитных материалов.

Для создания пульсирующего магнитного поля в катушке мы подавали на катушку пульсирующий электрический ток согласно рисунку 2.4.

На рисунке 2.4 обозначены:

Q – выключатель на 16 А;

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

VI-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.

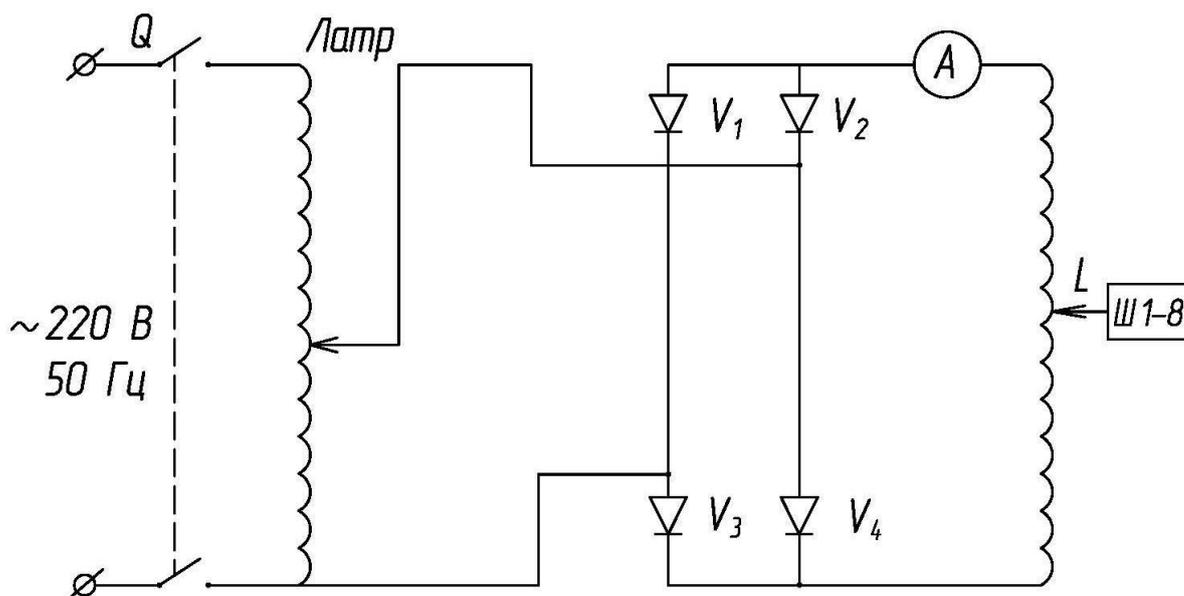


Рисунок 2.4 – Принципиальная электрическая схема создания пульсирующего магнитного поля

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

При подаче на катушку пульсирующего электрического тока равного 6 А внутри катушки создавалось пульсирующее магнитное поле величиной $B = 0,032$ Тл, что соответствует 25464,79 А/м (320 Э).

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:

$$E_d = \frac{1}{k} \times \rho \times v^2, \quad (2.4)$$

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, мы наблюдали за лучом осциллографа, подключенного к приемнику. При совпадении частоты излучаемых колебаний (преобразованных в механические) с частотой собственных образцов луч осциллографа будет иметь 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:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \dots \quad (2.5)$$

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:

$$\bar{y} = \frac{(\sum y_i)}{n}; \quad (2.6)$$

$$S_{ou} = \sqrt{\frac{(\sum (y_i - \bar{y})^2)}{(n-1)}}; \quad (2.7)$$

$$V = \frac{S_{ou}}{y} 100\% ; \quad (2.8)$$

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 соответствии с критерием Стьюдента:

$$P\left(\bar{y} - \frac{t \cdot S_{ou}}{\sqrt{n}} \leq y \leq \bar{y} + \frac{t \cdot S_{ou}}{\sqrt{n}}\right) = \alpha , \quad (2.9)$$

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 $[B]$ можно вычислить из решения системы линейных алгебраических выражений:

$$[B] = \left([X^T] \cdot [X]\right)^{-1} \cdot [X^T] \cdot [Y]. \quad (2.10)$$

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 опытными 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:

$$G = \frac{S_{i_{\max}}^2}{\sum S_i^2} < G_{\text{табл}}. \quad (2.11)$$

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

$$(t \cdot S\{b_i\})_j = b_i \cdot \sqrt{C_{ij}}, \quad (2.12)$$

где t – критерий Стьюдента для отобранного уровня значимости;

C_{ij} – коэффициент ковариации.

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

$$(t \cdot S\{b_i\})_j < t \cdot S_{\vartheta}, \quad (2.13)$$

где S_{ϑ} – дисперсия воспроизводимости опыта:

$$S_{\vartheta} = \sqrt{S^2(Y)}, \quad (2.14)$$

$$S^2(Y) = \sum_{i=1}^N \frac{S_i^2}{(N \cdot m)}. \quad (2.15)$$

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

$$F = \frac{S_0^2}{S^2(Y)} < F_{\text{табл}}, \quad (2.16)$$

где S_0^2 – остаточная дисперсия, которая равна:

$$S_0^2 = \sum_{u=1}^N \frac{(Y_u - Y_i)^2}{f}, \quad (2.17)$$

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 ПО ГЛАВЕ 2

1. Частицы дисперсного кремнезема нано- и микроразмерного масштабов могут быть получены из природного диатомита, например, из Атемарского месторождения (РМ), который на $\sim 80\%$ 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, содержат 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) размером $330\text{--}450$ нм.

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

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

8. Рассеивающие неоднородности микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения, представляют собой массовые

фракталы, а поверхности раздела поры – твердые тела, имеющие фрактальную размерность 2,64.

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. Существует точка зрения, что бетон разрушается путём отрыва [21]. Однако А. Р. Ржаницын, В. П. Селяев и другие [29, 22, 140] считают, что материалы, которые лучше сопротивляются сжатию чем растяжению, разрушаются по комплексному или сдвиговому механизму. В пользу этого предположения свидетельствует и нелинейный характер диаграммы деформирования бетона [22]. При построении расчётных моделей железобетонных конструкций используются практически все классические теории прочности [47, 48, 73, 103].

Результаты, полученные в итоге расчёта по различным теориям прочности, нередко имеют противоречивый характер и могут не соответствовать данным, полученным эмпирическим путём. Именно поэтому для каждого отдельного частного случая выбирается наиболее соответствующая теория прочности и расчётная модель.

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 наступает, когда максимальное растягивающее напряжение приближается к опасному значению, а разрушение материала происходит 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 одноосном растяжении.

При одинаковых допускаемых напряжениях на сжатие и растяжение (пластичные материалы) критерий прочности имеет вид:

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

При различных допускаемых напряжениях на сжатие $[\sigma_c]$ и на растяжение $[\sigma_p]$ (хрупкие материалы) критерий прочности записывается в виде неравенства:

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

Условия (3.1) и (3.2) не учитывают влияния 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, так как отсутствуют растягивающие напряжения. 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.

Согласно второй теории прочности (теория Мариотта) разрушение материала происходит в результате наибольшего относительного удлинения. Поэтому при расчетах на прочность лимитируется значение наибольших относительных деформаций, которые не должны превосходить допускаемое значение $[\varepsilon]$, определяемое экспериментально при одноосном растяжении. Критерий прочности, согласно теории прочности Мариотта, записывается 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 разрушения материала при одноосном сжатии. Согласно этой теории соотношение $\frac{R_b}{R_{bt}} = \frac{1}{\mu}$, что не соответствует экспериментальным данным.

Третья теория (теория Кулона) прочности основана на предположении, что отказ материала наступает при достижении максимальных касательных напряжений, и разрушение материала происходит в результате среза. Поэтому при расчетах на прочность лимитируется значение максимального касательного напряжения, которое не должно превосходить допустимое значение $[\tau]$.

Максимальные касательные напряжения заданы в условии:

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

Критерий прочности по теории Кулона выражается следующим образом:

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

или

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

Согласно теории прочности Кулона прочность теории бетона на срез τ_{\max} равна половине прочности бетона при растяжении $\tau_{\max} = 0,5\sigma_1$. Однако на практике экспериментально установлено, что $R_{b\tau} = 2R_{bt}$. Теория Кулона не даёт объяснения причин разрушения 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 даёт удовлетворительную сходимость результатов расчета с эмпирическими значениями для пластических материалов.

Четвертая (энергетическая) теория прочности (теория Губера – Мизеса) предполагает, что критерием предельного состояния является 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 энергия изменения формы достигает некой предельной величины $[u_\phi]$. 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 объяснить причины разрушения при всестороннем равномерном растяжении.

Теория Мора является пятой теорией прочности. Она основывается на анализе сочетания напряжений в момент разрушения.

Главное напряжение σ_2 оказывает влияние на прочность, изменяя ее незначительно – примерно на 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:

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

Теория Мора находит применение для расчета хрупких материалов. Для материалов пластичных допустимые напряжения $[\sigma_p]$ и $[\sigma_c]$ при одноосном сжатии и растяжение равны, и пятая теория прочности совпадает с теорией Кулона.

Рассмотренные выше теории Галилея и Мариотта описывают разрушение материала как мгновенный акт отрыва одной части образца от другой, а теории Кулона и Губера – Мизеса – в результате сдвига. Вследствие этого каждая из этих теорий для различных видов напряженных состояний предоставляет данные, противоречащие эксперименту. Поэтому была предложена теория прочности Кулона – Навье, которая имеет вид:

$$\tau \pm \gamma \sigma \leq T, \quad (3.15)$$

где τ – касательное напряжение; σ – нормальное напряжение; γ – коэффициент трения; T – прочность на сдвиг.

Согласно теории Кулона-Навье разрушение материала происходит под действием касательных напряжений. Нормальные напряжения влияют на процесс разрушения в соответствии со знаком их действия.

Исследованиями И. А. Рыбьева, А. Е. Шейкина, Ю. М. Баженова, В. П. Селяева установлено [15, 22, 140, 161], что механизм разрушения бетона и прочность бетона зависят от структурных параметров, размеров и объёмного содержания дефектов (пор, трещин и раковин) и сцепления между вяжущим и заполнителем.

Основы механики хрупкого разрушения твёрдого тела с дефектами были заложены А. Гриффитсом, который 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 (рисунок 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 :

$$U = \pi \sigma^2 l^2 / (2E). \quad (3.16)$$

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

$$G = 2l\gamma, \quad (3.17)$$

где γ – удельная плотность поверхности энергии

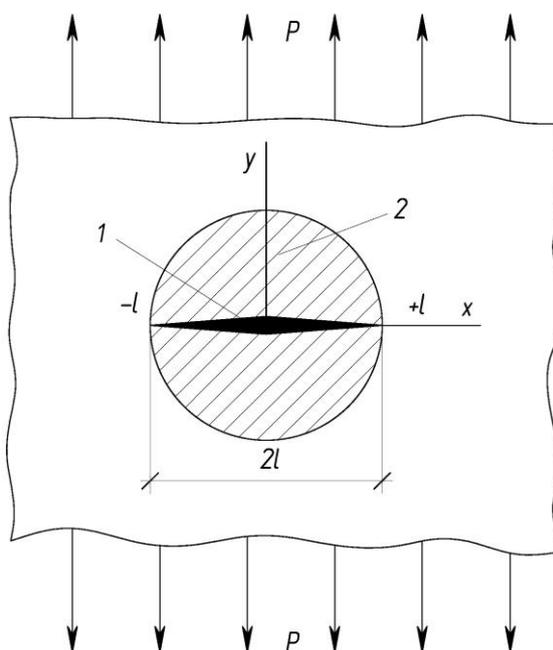


Рисунок 3.1 – Схема к определению энергетического баланса тела с трещиной: 1 – трещина; 2 – область релаксации

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:

$$W \rightarrow \max. \quad (3.18)$$

Общая энергия тела W равна поверхностной энергии $2l\gamma$ минус энергия $\pi\sigma^2 l^2/(2E)$, которая была высвобождена для того, чтобы трещина достигла длины $2l$, т.е.

$$W = 2l\gamma - \pi\sigma^2 l^2/(2E). \quad (3.19)$$

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

$$dW/(dl) = 0, \quad (3.20)$$

т. е.

$$W = 2l\gamma - \frac{\pi\sigma^2 l}{E} = 0. \quad (3.21)$$

Отсюда критическая полудлина трещины l для заданного напряжения σ определяется как

$$l_* = 2E\gamma/(\pi\sigma^2). \quad (3.22)$$

А критическое напряжение для заданной полудлины определяется формулой

$$\sigma_* = \sqrt{2E\gamma/(\pi l)}. \quad (3.23)$$

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 (3.23)), 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 будет рассчитана, как

$$P_* = \sqrt{2\pi E\gamma l}, \quad (3.24)$$

что равносильно равенству

$$l_* = P^2 / (2\pi E \gamma). \quad (3.25)$$

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

Исходя из анализа теорий прочности, можно сделать вывод о том, что разрушение бетона следует рассматривать как процесс развития трещин. Интенсивность развития трещин при сжатии зависит от уровня нормальных и касательных напряжений. При этом согласно теориям Мора и Кулона – Навье уровень разрушающих напряжений будет зависеть от сил трения.

3.2 Экспериментальное определение коэффициента трения бетона о бетон

Возникновение сил трения обусловлено взаимодействием соприкасающихся поверхностей. Сила трения имеет направление вдоль плоскостей контактирующих тел. При приложении к телу, контактирующему с другим телом, вдоль плоскости контакта постепенно возрастающей от нулевого значения силы перемещение наступит после того как усилие достигнет некоторой предельной величины. Принято различать силы трения покоя и силы трения скольжения, которые прямо пропорциональны усилию, придавливающему эти тела перпендикулярно контактной поверхности.

Сила трения определяется зависимостью:

$$F_{\text{тр}} = \gamma N, \quad (3.26)$$

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

Коэффициент γ зависит от вида 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. Вероятно, в этих пределах в зависимости от класса бетона по прочности на сжатие и влажности бетона находятся значения коэффициента трения бетона о бетон.

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

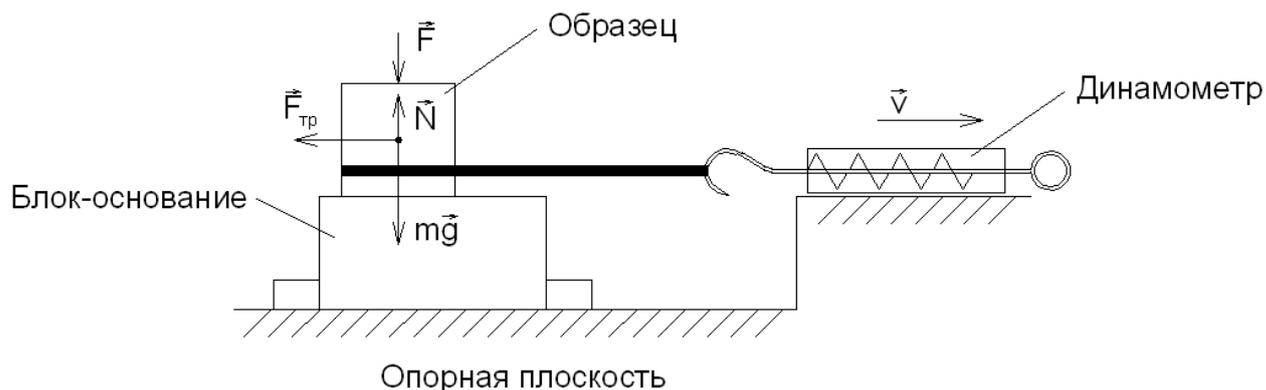


Рисунок 3.2 – Принципиальная схема приспособлений для определения коэффициента трения скольжения

Для испытания брались шлифованные бетонные образцы-кубы с размером ребра 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, раковин и 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 γ для бетона различных классов прочности приведены в таблице 3.1 [128].

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

$$K_{\text{тр.ср}} = 0,609.$$

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.

Экспериментальные данные определения коэффициента трения для сухих и водонасыщенных образцов бетона приведены в таблице 3.2 и таблице 3.3 соответственно, по полученным данным построены графики (рисунки 3.3 и 3.4).

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

$$K_{\text{тр.ср}} = 0,678.$$

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

$$K_{\text{тр.ср}} = 0,761.$$

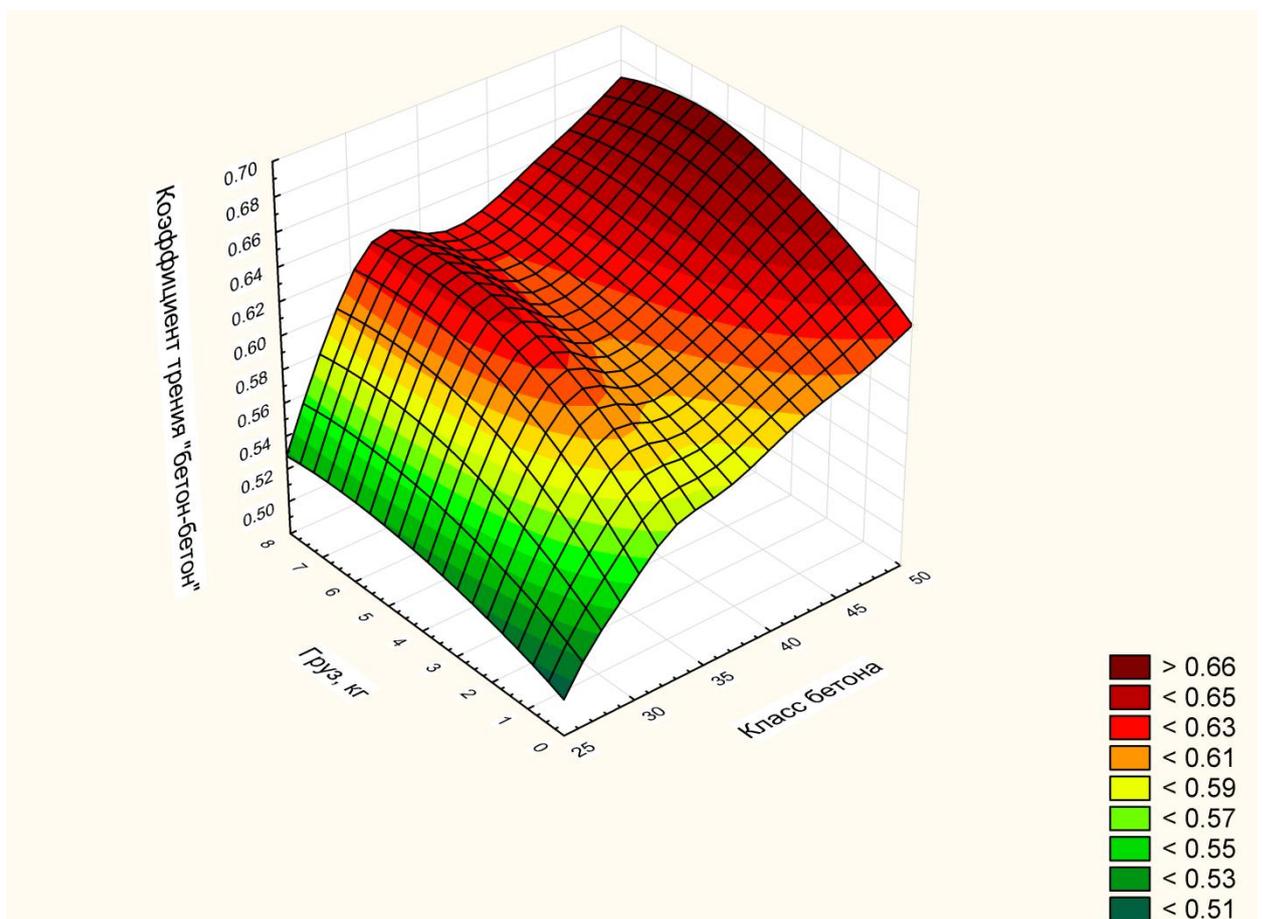


Рисунок 3.3 – Трёхмерный график зависимости коэффициента трения скольжения «бетон – бетон» от класса бетона и прикладываемой нагрузки

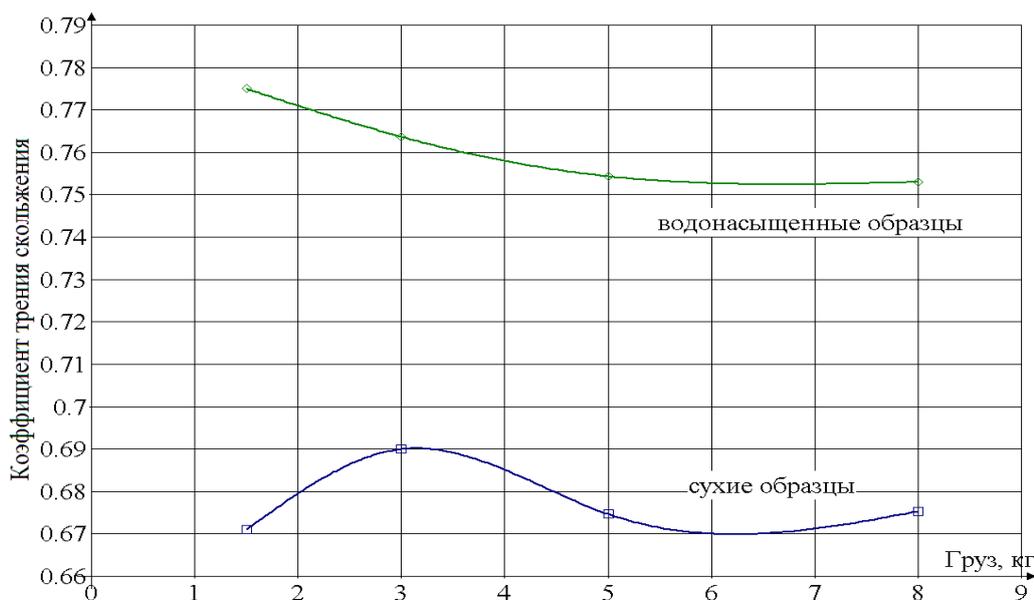


Рисунок 3.4 – Зависимость коэффициента трения скольжения «бетон – бетон» сухих и водонасыщенных образцов от прикладываемой нагрузки

Из таблиц 3.2, 3.3 и графиков на рисунке 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 10–30 раз. Для объяснения этого явления принято рассматривать модель в виде тонкой пластины с трещиной определенной длины $2l$, наклонённой под углом Θ к вертикальной оси [128]. К пластине приложены напряжения σ_1 и σ_3 (рисунок 3.5).

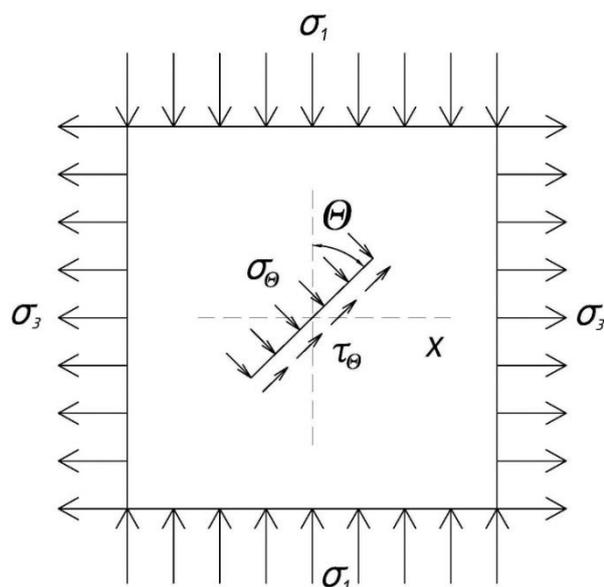


Рисунок 3.5 – Расчетная модель бетона с трещиной

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

$$\tau_\theta = S_0 + \gamma\sigma_\theta, \quad (3.27)$$

где S_0 – когезионная прочность матрицы при сдвиге;

γ – коэффициент трения между поверхностями трещины;

σ_θ – нормальные напряжения, увеличивающие трение.

Е. Хук и З.Т. Бенявский [185] предложили нормальные σ_θ и касательные τ_θ напряжения на границе контура трещины определять по формулам:

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \cos 2\theta; \quad (3.28)$$

$$\tau_\theta = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3) \sin 2\theta. \quad (3.29)$$

Тогда уравнение (3.27) можно записать в следующем виде:

$$\tau_{\theta} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)\sin 2\theta = S_0 + \gamma \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \gamma \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \cos 2\theta. \quad (3.30)$$

Из уравнения (3.30) находим S_0 :

$$S_0 = -\gamma \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)(\sin 2\theta - \gamma \cos 2\theta). \quad (3.31)$$

Исследуя функцию (3.31) 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:

$$S_{0\min} = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2\operatorname{tg} 2\theta} + \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)(\sin 2\theta - \gamma \cos 2\theta). \quad (3.32)$$

Простыми преобразованиями можно показать, что

$$\sin 2\theta + \frac{1}{\operatorname{tg} 2\theta} \cos 2\theta = \sqrt{1 + \gamma^2}. \quad (3.33)$$

С учетом формулы (3.33) выразим $S_{0\min}$ через γ :

$$S_{0\min} = \frac{\sigma_1}{2}(\sqrt{1 + \gamma^2} - \gamma) + \frac{\sigma_3}{2}(\sqrt{1 + \gamma^2} + \gamma). \quad (3.34)$$

Если в формуле (3.34) принять $\sigma_1 = 0$, то σ_3 – временное сопротивление при растяжении R_{bt} – будет равно:

$$R_{bt} = \sigma_1 = \frac{2S_{0\min}}{\sqrt{1 + \gamma^2} + \gamma}. \quad (3.35)$$

Если в формуле (3.34) $\sigma_3 = 0$, то $\sigma_1 = R_b$ определим по формуле:

$$R_b = \sigma_1 = \frac{2S_{0\min}}{\sqrt{1 + \gamma^2} - \gamma}. \quad (3.36)$$

Поделив формулу (3.36) на формулу (3.35), найдем соотношение прочностей при сжатии и растяжении в зависимости от коэффициента трения:

$$\frac{R_b}{R_{bt}} = \frac{\sqrt{1 + \gamma^2} + \gamma}{\sqrt{1 + \gamma^2} - \gamma}. \quad (3.37)$$

В. Ф. Брейс предложил [171] отношение прочностей при сжатии и растяжении выражать функцией вида:

$$\frac{R_b}{R_{bt}} = \frac{4}{(\sqrt{1+\gamma^2}-\gamma)}. \quad (3.38)$$

При выводе формулы (3.38) рассматривалась модель, представленная на рисунке 3.5. Было получено уравнение вида (3.34), в котором S_0 , по предложению С. А. Ф. Марелла [196], следует определять по формуле:

$$S_0 = 2T_0(1 + \sigma_\theta/T_0)^{1/2} - 2\gamma\sigma_\theta, \quad (3.39)$$

где $T_0 = R_{bt}$.

В. Ф. Брейс предположил, что величина σ_θ мала, и ею можно пренебречь. Тогда, принимая $\sigma_1 = R_b$, $\sigma_3 = 0$, получим формулу (3.38).

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.

Если принять $\gamma = 1$, то отношение (3.36) даёт значение $\frac{R_b}{R_{bt}} = 6$, по отношению (3.38) $\frac{R_b}{R_{bt}} = 10$. Формулы (3.37) и (3.38) дают 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 (рисунок 3.6).

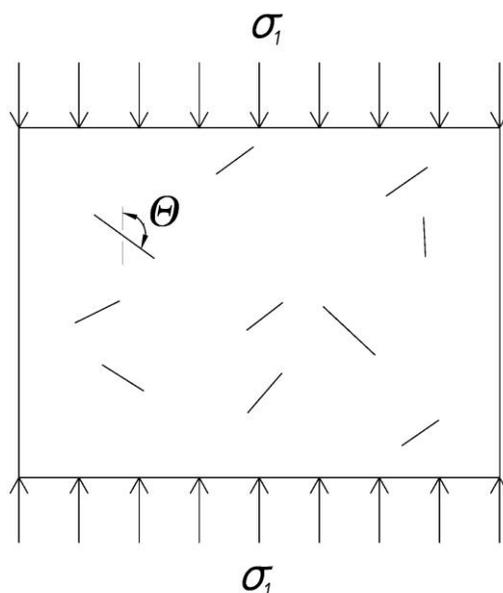


Рисунок 3.6 – Расчетная модель бетона со случайным расположением трещин

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

$$\sigma_p = \frac{k_1}{\sqrt{\pi l} f_{1k}}, \quad (3.40)$$

где 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:

$$R_{bt} = \sigma_p = \frac{k_1}{\sqrt{\pi l_0}}. \quad (3.41)$$

Если на структурный элемент действуют сжимающие напряжения, то разрушение произойдет при выполнении условия (3.27) Кулона – Навье.

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

$$\sigma_\theta = \sigma \sin^2\theta; \quad \tau_\theta = 0,5\sigma \sin 2\theta. \quad (3.42)$$

Прочность при сдвиге S_0 определим по формуле:

$$\tau = S_0 = \frac{k_2}{\sqrt{\pi l} f_{2k}}. \quad (3.43)$$

Так как $f_{2k} = 0,5 \sin 2\theta$, то формула (3.43) примет вид:

$$\tau = S_0 = \frac{k_2}{\sqrt{\pi l} 0,5 \sin 2\theta}. \quad (3.44)$$

Подставив значения S_0 , τ_θ и σ_θ в уравнение (3.27), получим:

$$R_b = \sigma = \frac{k_2}{\sqrt{\pi l} 0,5 \sin 2\theta (\sin 2\theta + \gamma \sin^2 2\theta)}. \quad (3.45)$$

Анализ формулы (3.36) показывает, что наиболее опасная трещина в бетоне располагается под углом $\theta = 45^\circ$. Тогда прочность на сжатие будет определяться из выражения:

$$R_b = \sigma = \frac{4k_2}{\sqrt{\pi l} (1-\gamma)}. \quad (3.46)$$

Если трещина располагается в зоне контакта матрицы с заполнителем (r_3 – размер заполнителя), то, как показано в работе В. М. Бондаренко и В. П. Селяева [24], формула (3.46) примет вид:

$$R_b = \sigma = \frac{4k_2}{\sqrt{\varphi r_3} (1-\gamma)}. \quad (3.47)$$

Согласно работе [22] прочность бетона зависит от размера заполнителя, если выполняется условие: $r_3 \geq 2,5 \frac{k^2}{\sigma_p^2}$ при $k = \frac{E\gamma}{1-\mu^2}$, где σ_3 – прочность матрицы, E – модуль упругости, γ – поверхностная энергия, μ – коэффициент поперечных деформаций.

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

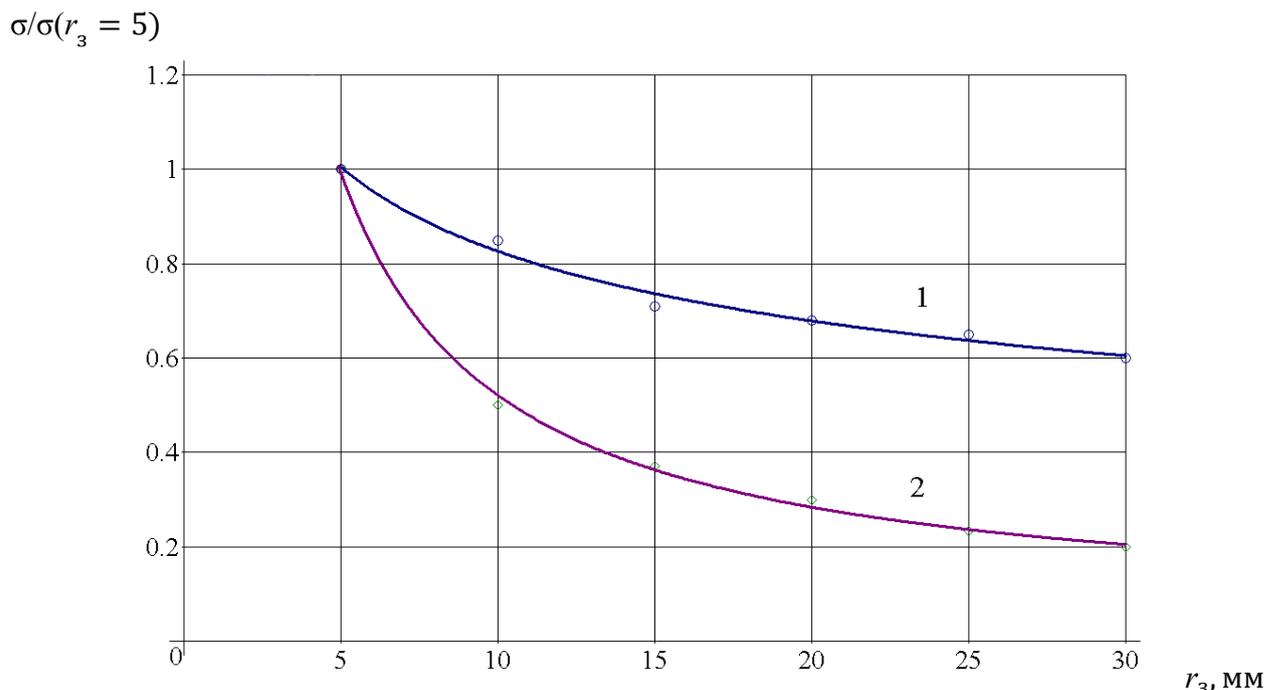


Рисунок 3.7 – Экспериментальная зависимость прочности плотного (1) и крупнопористого (2) бетонов от крупности заполнителя

Разделив функцию (3.47) на функцию (3.41), получим выражение, из которого следует, что прочность бетона на сжатие больше прочности на растяжение, и это соотношение зависит от коэффициента трения:

$$\frac{R_b}{R_{bt}} = \frac{4k_2}{k_1(1-\gamma)} = \frac{4}{(1-\gamma)}. \quad (3.48)$$

В формуле (3.48) коэффициенты k_1 и k_2 – константы материала, и в первом приближении можно принять $k_1 = k_2$ или k_1 .

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 (рисунок 3.8). Результаты получены в соответствии с данными СП 63.13330.2012, экспериментально (кривая 7 на рисунке 3.8) и по формуле (3.48).

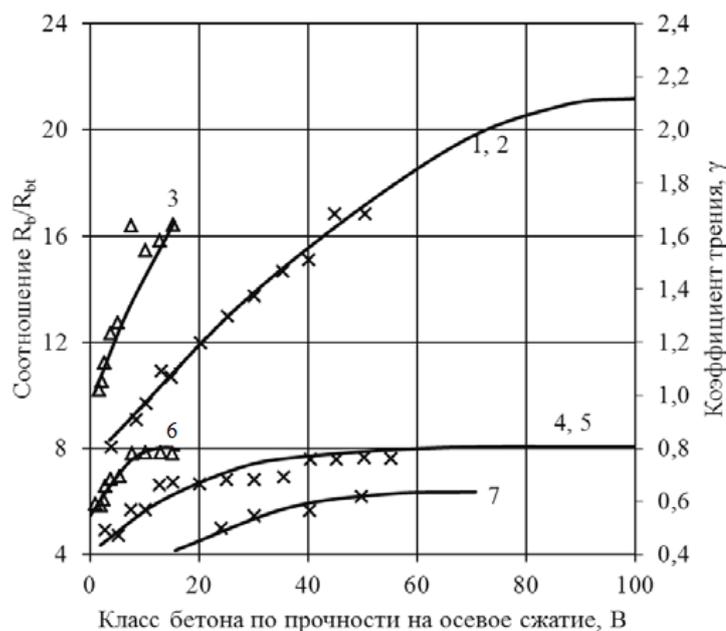


Рисунок 3.8 – Изменение соотношения R_b/R_{bt} , (1, 2, 3) и коэффициента трения γ (4, 5, 6) от класса бетона: 1, 2 – тяжелый, мелкозернистый, легкий; 3 – ячеистый (по данным СП 63.13330.2012); 4, 5 – тяжелый, мелкозернистый, легкий; 6 – ячеистый (по формуле (3.48) при $k = 1$); 7 – по экспериментальным данным

В таблице 3.4 приведены значения R_b/R_{bt} , полученные путём вычислений по формулам (3.37), (3.38), (3.48) при изменении коэффициента трения в пределах от 0 до 1,0.

Таблица 3.4 – Сопоставление расчетных значений R_b/R_{bt} , полученных по формулам (3.37), (3.38) и (3.48)

№ 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	(3.37)	1,00	1,49	2,18	3,12	4,33	5,83
2	(3.38)	4,00	4,88	5,91	7,06	8,32	9,66
3	(3.48)	4	5	6,7	10	20	∞

Расчетные данные, представленные в таблице 3.4 и на рисунке 3.8, позволяют сделать вывод о том, что формула (3.48) при изменении γ в пределах от 0 до 1 достоверно отражает зависимость соотношения прочностей R_b/R_{bt} от коэффициента трения.

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 классов 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. Прочность цементных композитов зависит от размера, количества дефектов, крупности заполнителя и сцепления матрицы с поверхностью наполнителя. Размеры и количество дефектов можно уменьшить применением более мелких заполнителей, повышением плотности упаковки зёрен наполнителя, путём снижения пористости и увеличения площади сцепления между наполнителем и матрицей, что можно достичь использованием суперпластификаторов и наполнителей с наноразмерными частицами.

4 ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ БЕТОНОВ

4.1 Разработка и оптимизация составов цементных вяжущих для высокопрочных бетонов

С целью повышения прочности цементных композитов проводили исследования по подбору составов цементных композиций для высокопрочных бетонов с использованием минеральных добавок и суперпластификаторов [143]. В качестве минеральных тонкодисперсных добавок мы использовали 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 были изготовлены образцы-балочки размером $2 \times 2 \times 7$ см. Испытания на прочность проводились 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 ПЦ 400-Д0 ОАО «Мордовцемент». 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 за постоянную величину 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 таблице 4.1.

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	6,12	0,098
2	-1	-0,333	0	0,667	62,61	6,19	0,099
3	-1	0,333	0	0,833	48,73	5,12	0,105
4	-1	1	0	1	54,68	4,88	0,089
5	-0,333	-1	10	0,5	64,86	6,63	0,102
6	-0,333	-0,333	10	0,667	58,68	7,40	0,126
7	-0,333	0,333	10	0,833	58,25	5,22	0,090
8	-0,333	1	10	1	53,42	6,69	0,125
9	0,333	-1	15	0,5	68,59	6,53	0,095
10	0,333	-0,333	15	0,667	58,02	7,27	0,125
11	0,333	0,333	15	0,833	59,81	6,12	0,102
12	0,333	1	15	1	51,05	6,38	0,125
13	1	-1	20	0,5	66,16	6,50	0,098
14	1	-0,333	20	0,667	56,39	8,62	0,153
15	1	0,333	20	0,833	60,14	6,49	0,108
16	1	1	20	1	48,99	6,90	0,141

После статистической обработки результатов эксперимента получены уравнения регрессии:

$$R_{сж} = 58,7 + 1,9X_1 - 3,0X_2 - 1,8X_1^2 - 1,1X_1X_2 + 1,11X_2^2 - 0,5X_1^4 - 1,9X_1X_2^2 - 3,8X_2^4; \quad (4.1)$$

$$R_{изг} = 6,7 + 0,3X_1 - 2,6X_2 - 0,2X_1^2 - 0,3X_1X_2 - 0,3X_2^2 + 0,7X_1^4 - 0,2X_1^2X_2 - 0,5X_1X_2^2 + 2,6X_2^4. \quad (4.2)$$

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

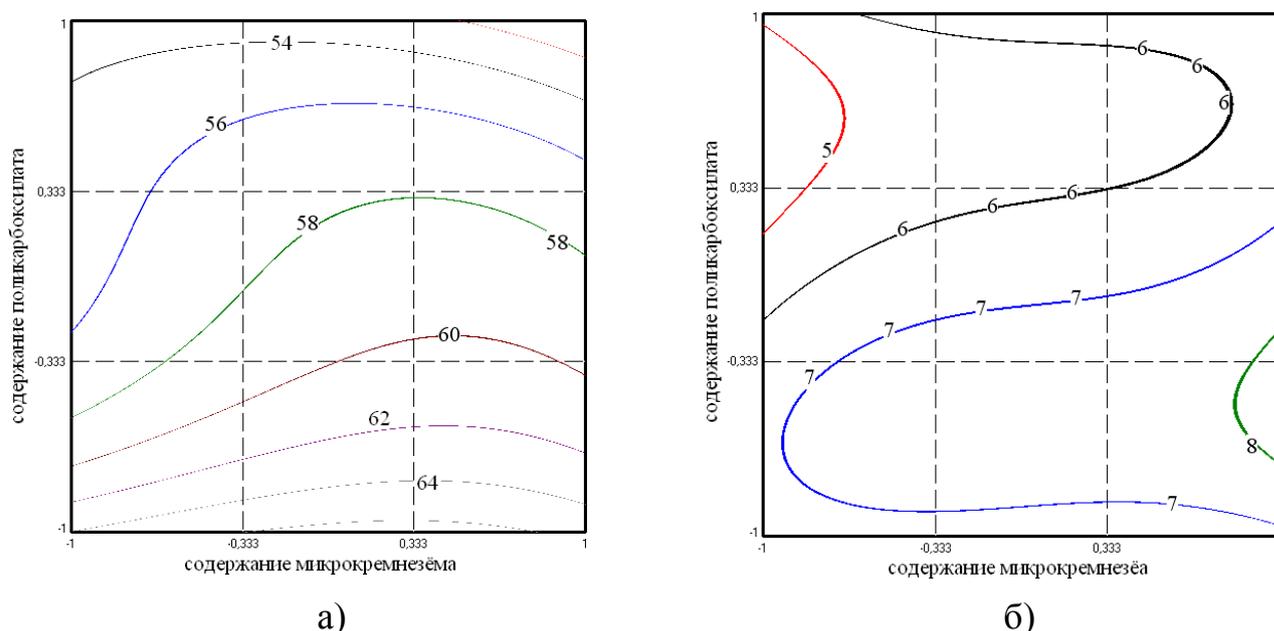


Рисунок 4.1 – Зависимости изменения предела прочности при сжатии (а) и на растяжение при изгибе (б) от содержания микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора Хидетал-ГП-9γ

Из рисунка 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 микрокремнезема способствует повышению прочности при сжатии.

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.

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 500-Д0 ОАО «Мальцовский цементный завод». В качестве реакционно-химических добавок использовались различные типы микрокремнезёма. Также были испытаны образцы цементных композитов, в составе которых в качестве микрозаполнителя применялся диоксид титана TiO_2 . Результаты испытаний приведены в таблицах 4.2–4.6.

Таблица 4.2 – Прочностные показатели цементных композитов при содержании 10 % МКУ-85 от массы цемента

В/Ц	Марка добавки Sika ViscoCrete	Содержание Sika ViscoCrete, % от массы цемента	Предел прочности при сжатии, МПа (7 суток)	Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа (7 суток)	$K_{гр} = R_{изг}/R_{сж}$	Средняя плотность, кг/м ³
0,24	20 HE	0,4	57,84	14,75	0,255	2114
	25 RU		63,96	14,54	0,227	2101
	5 New		79,86	11,63	0,146	2144
	5 New ST		83,09	11,43	0,137	2148
0,20	20 HE	1,0	106,65	14,74	0,138	2323
	25 RU		96,05	13,02	0,136	2258
	5 New		84,91	12,82	0,151	2207
	5 New ST		81,18	10,16	0,125	2214
0,20	20 HE	1,6	85,78	14,25	0,166	2280
	25 RU		78,99	11,26	0,143	2198
	5 New		72,74	12,08	0,168	2165
	5 New ST		70,98	11,18	0,160	2088

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, кг/м ³
0,24	20 HE	86,06	14,29	0,166	2083
	25 RU	77,95	11,75	0,151	2105
	5 New	81,14	11,79	0,145	2136
	5 New ST	65,95	9,36	0,142	2078

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, кг/м ³
0,20	20 HE	74,00	12,72	0,172	2116
	25 RU	74,46	11,41	0,153	2097
	5 New	78,63	10,77	0,137	2145
	5 New ST	78,68	11,08	0,141	2096

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, кг/м ³
0,25	20 HE	66,55	10,52	0,158	2036
	25 RU	55,75	8,65	0,155	2035
	5 New	57,40	7,97	0,139	2011
	5 New ST	61,60	8,11	0,132	2015

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, $кг/м^3$
0,18	20 HE	80,68	12,91	0,160	2323
	25 RU	80,76	11,95	0,148	2327
	5 New	66,37	11,25	0,170	2292
	5 New ST	62,25	11,13	0,179	2255

Вид микрокремнезёма, как видно из результатов эксперимента, оказывает существенное влияние на прочностные характеристики цементных композитов. Испытания особо чистых микрокремнеземов 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 – 2323 $кг/м^3$.

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 седьмые сутки твердения, улучшения качества поверхности, сокращения трудо- и энергозатрат на производство, а значит – и снижения себестоимости. Акты внедрения цементных композиций с применением тонкодисперсных минеральных наполнителей и многофункциональных поликарбоксилатных суперпластификаторов приведены в приложениях А и Б.

4.2 Влияние наполнителей и пластификаторов на химическое сопротивление цементных композитов водным растворам, содержащим 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 [49].

Бетон и железобетон на протяжении эксплуатационного срока подвергается большому числу агрессивных воздействий, среди которых особое место занимает коррозионная деградация под действием сред, содержащих ионы хлора и сульфат-ионы. К примеру, при накоплении в бетоне ионов хлора до содержания более (0,2–0,6) % от массы цемента, начинает корродировать арматурная сталь.

Коррозия цементных композитов под воздействием агрессивных сред, содержащих хлорид-ионы исследовалась в работах С. Н. Алексеева, Ф. М. Иванова, Е. А. Гузеева, В. М. Москвина [97, 98], С. Н. Леоновича [87], В. П. Селяева, Л. И. Куприяшкиной, А. А. Седовой [129, 131, 132, 142].

В конструкциях из бетона и железобетона цементный камень – это структурный компонент, наиболее подверженный химической коррозии. Будучи искусственно полученным на основе вяжущего, он в зависимости от окружающих условий может длительное время набирать прочность, но если окружающие условия неблагоприятные, то цементный камень постепенно стареет и разрушается. Поэтому сроки службы конструкций и сооружений из бетона непосредственно зависят от условий окружающей среды и внешних 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 агрессивные среды, постоянно или периодически действующие на конструкции, так как большинство коррозионных процессов является следствием химических реакций, для прохождения которых при обычных температурах необходима жидкая среда [4].

Согласно идеям В. М. Москвина, процессы, которые приводят к коррозии цементного камня, описываются тремя главными случаями:

- процессы, в конечном итоге которых компоненты цементного камня вымываются;
- 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 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 вымываются водой.

Водные растворы различных солей также могут оказать негативное воздействие на бетон. Поваренная соль NaCl повышает растворимость гидроокиси 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. Накопление хлорид-ионов в структуре цементного композита происходит путём их добавления в состав совместно с различными добавками и наполнителями и водой затворения, которая может содержать массу солей и минералов, а также путём проникновения солевых растворов реагентов для очистки снега и льда с бетонной поверхности.

При попадании хлорид-ионов в структуру цементного камня в результате их реакции с трёхкальциевым силикатом образуется гидроксид кремния, который вызывает процессы кольматации и временного замедления проникновения агрессивной среды в объём цементного композита.

Проницаемость и скорость диффузии, зависящие от структурного строения композита (плотности, поровой структуры, распределения заполнителей по объёму) определяют степень химического сопротивления цементных композитов. Введением в состав цементного композита пластификаторов и минеральных тонкодисперсных наполнителей можно воздействовать на пористость и химическое сопротивление бетонных конструкций и изделий. Так, частичная замена цемента на микрокремнезём уменьшает пористость структуры, снижает уровень щёлочности в композите и, соответственно, химическую активность и скорость коррозии в хлоридной среде.

Была поставлена цель: изучить влияние пластификаторов и наполнителей на химическое сопротивление цементных композитов водным растворам,

содержащим хлорид-ионы; установить закономерности воздействия внешних агрессивных сред, содержащих ионы хлора, на цементные композиты и определить основные параметры химического сопротивления композитов [126, 141].

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы-призмы размером 20×20×70 мм на Мальцовском и Мордовском цементе, содержащие пластифицирующие добавки Пластанол-7 и Хидетал-ГП-9γ, наполнители микрокремнезём МКУ-85 и цеолитсодержащую породу (ЦСП). Составы цементных композитов представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Составы для эксперимента

№ состава	Вид цемента	В/Ц	Наполнитель		Пластификатор	
			Вид	Кол-во, % от массы цемента	Вид	Кол-во, % от массы цемента
1	ПЦ 500-Д0 ОАО «Мальцовский цементный завод»	0,3	МКУ-85	15	Пластанол-7	0,9
2	ПЦ 500-Д0 ОАО «Мальцовский цементный завод»	0,27	МКУ-85	15	Хидетал-ГП-9γ	0,5
3	ПЦ 400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,32	МКУ-85	10	Пластанол-7	0,9
4	ПЦ 400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,32	МКУ-85	15	Хидетал-ГП-9γ	0,5
5	ПЦ 400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,4	ЦСП	10	-	-
6	ПЦ 400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,4	ЦСП	20	-	-
7	ПЦ 400-Д0 ОАО «Мордовцемент»	0,4	ЦСП	30	-	-

Цементные композиты подвергались агрессивному воздействию одно-, двух- и трёхпроцентных водных растворов HCl и 25% раствору хлорида натрия.

Образцы цементных композитов в водных растворах агрессивных сред экспонировались при нормальной температуре. По прошествии 7, 14, 28, 180

суток выдержки образцы цементных композитов извлекались из агрессивной среды и фиксировались изменения содержания ионов кальция, массы, предела прочности на сжатие и на растяжение при изгибе, предельных деформаций (см. рисунки 4.2–4.14). По экспериментальным данным определялись механизм химического и физического разрушения композита и основные показатели химического сопротивления цементных композитов агрессивным средам: сорбционная ёмкость ω_0 , коэффициенты эффективной проводимости (диффузии) D_m , коэффициент химического сопротивления $K_{x.c.}$.

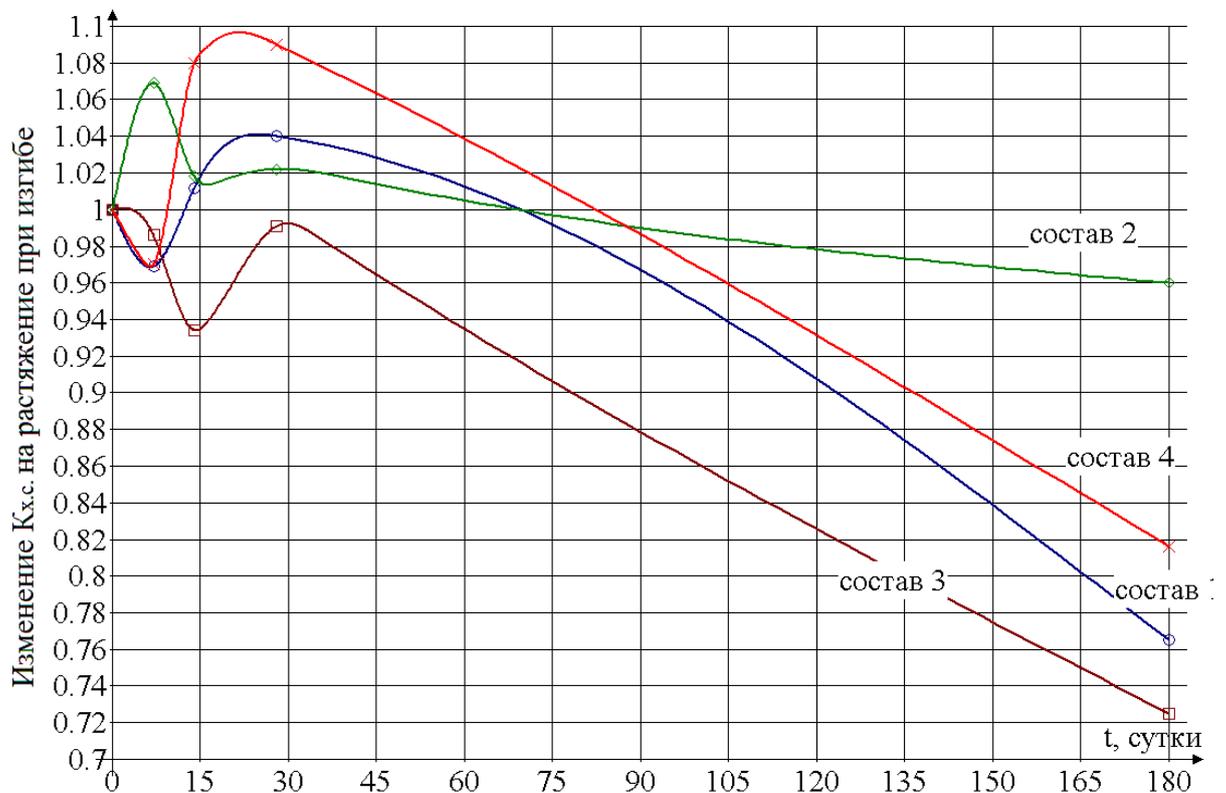


Рисунок 4.2 – Относительное изменение прочности на растяжение при изгибе различных цементных композитов после экспонирования в 1% растворе HCl

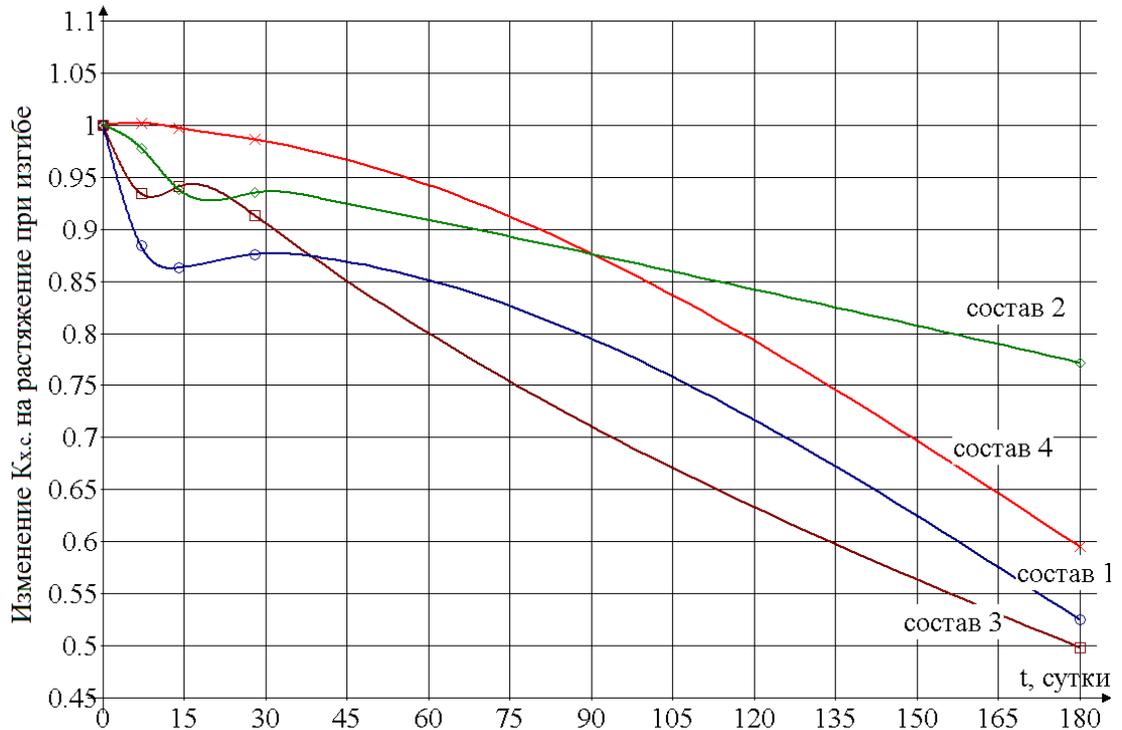


Рисунок 4.3 – Относительное изменение прочности на растяжение при изгибе различных цементных композитов после экспонирования в 3% растворе HCl

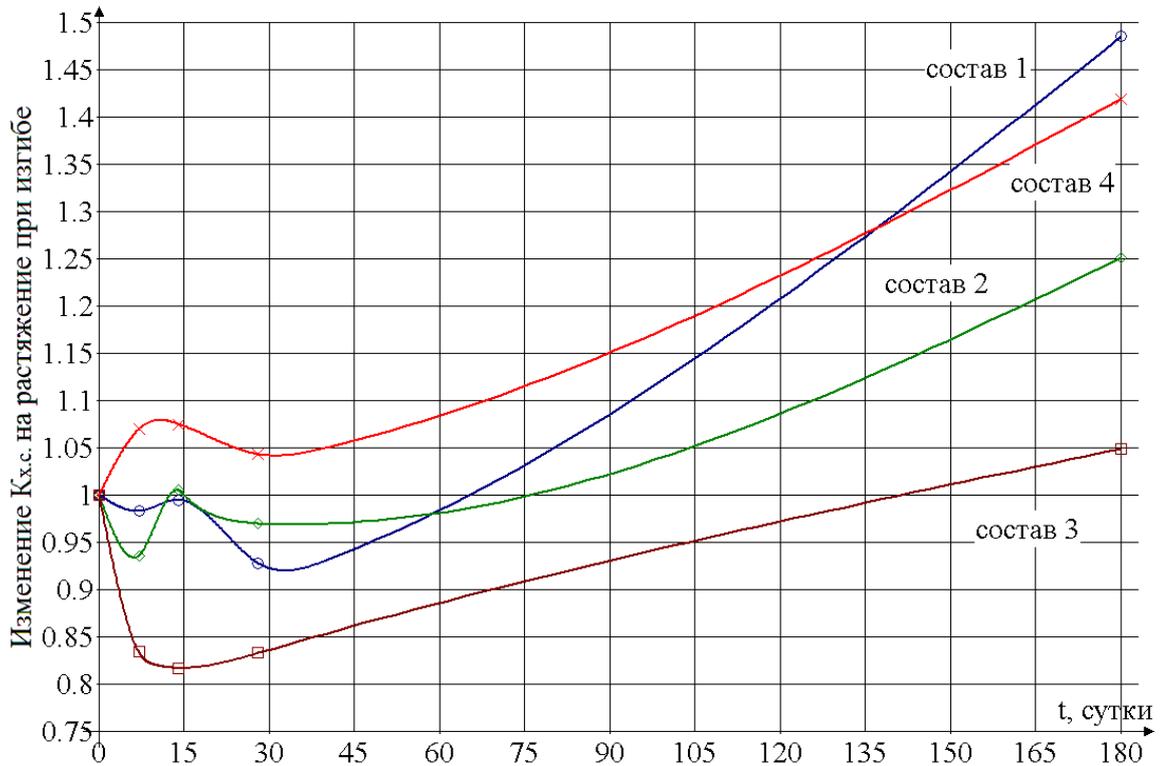


Рисунок 4.4 – Относительное изменение прочности на растяжение при изгибе различных цементных композитов после экспонирования в 25% растворе NaCl

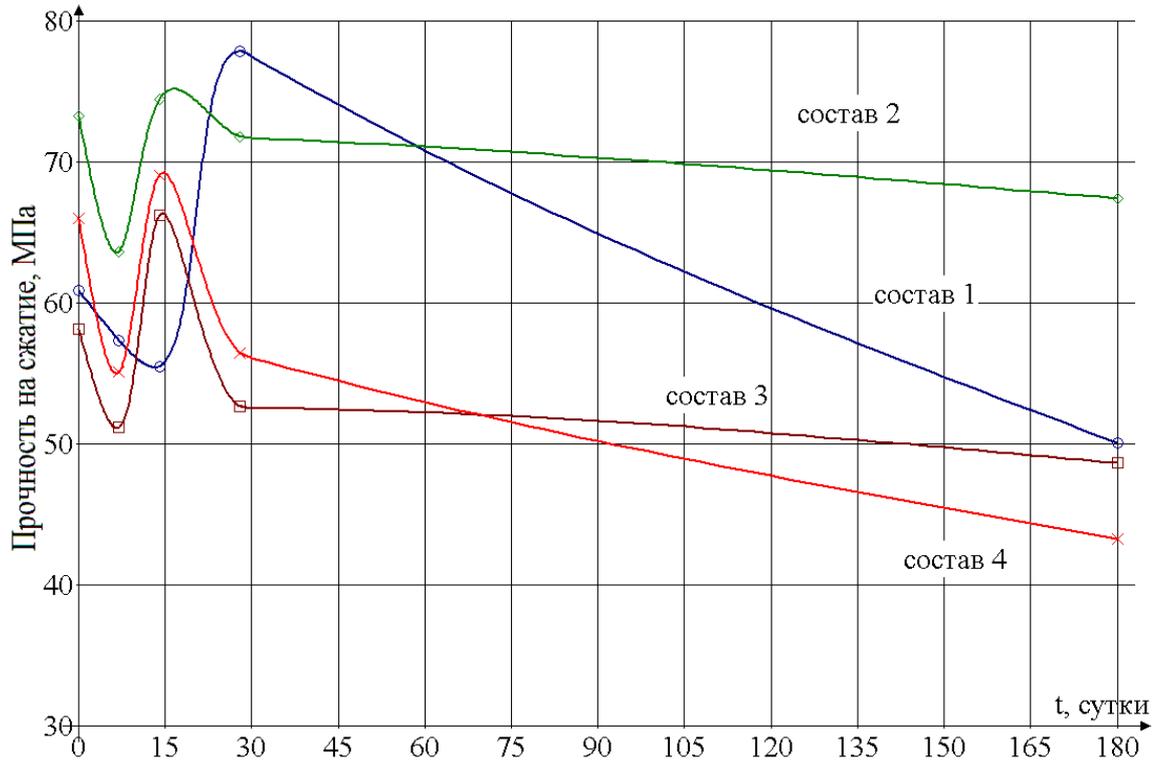


Рисунок 4.5 – Изменение прочности на сжатие различных цементных композитов после экспонирования в 1% растворе HCl

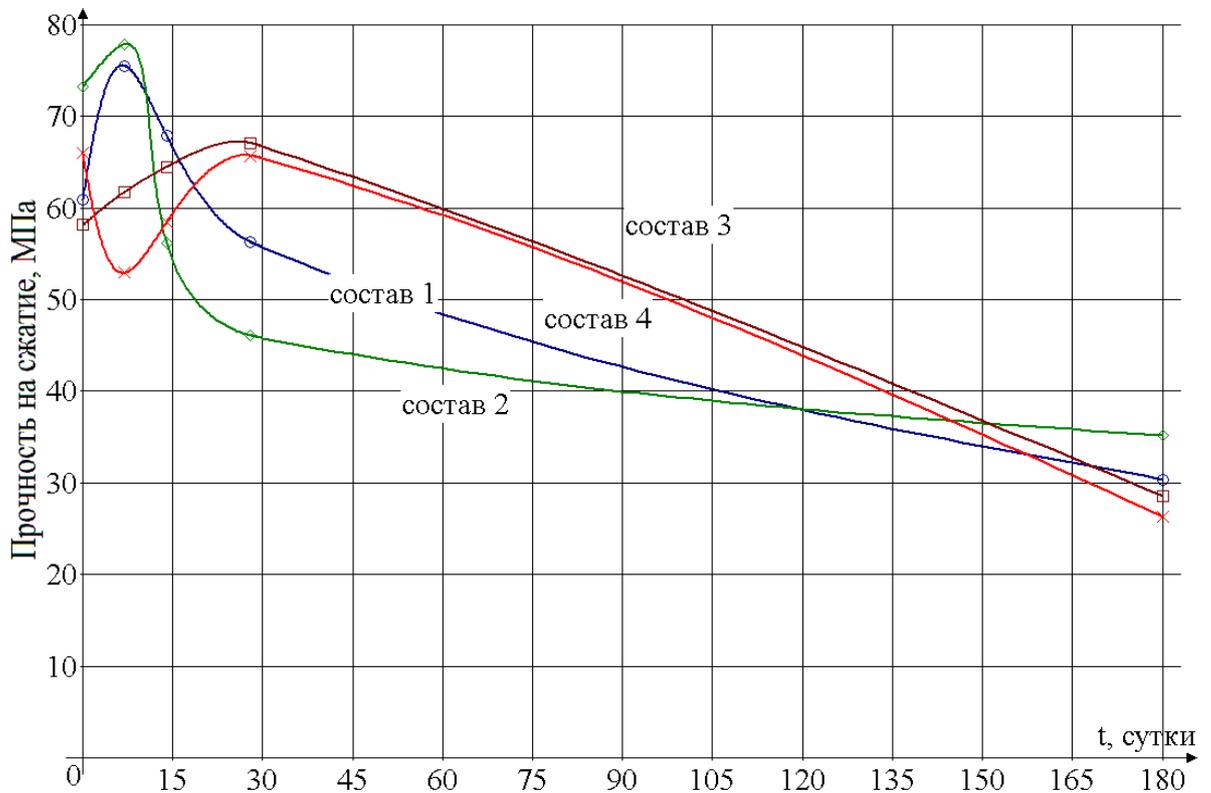


Рисунок 4.6 – Изменение прочности на сжатие различных цементных композитов после экспонирования в 3% растворе HCl

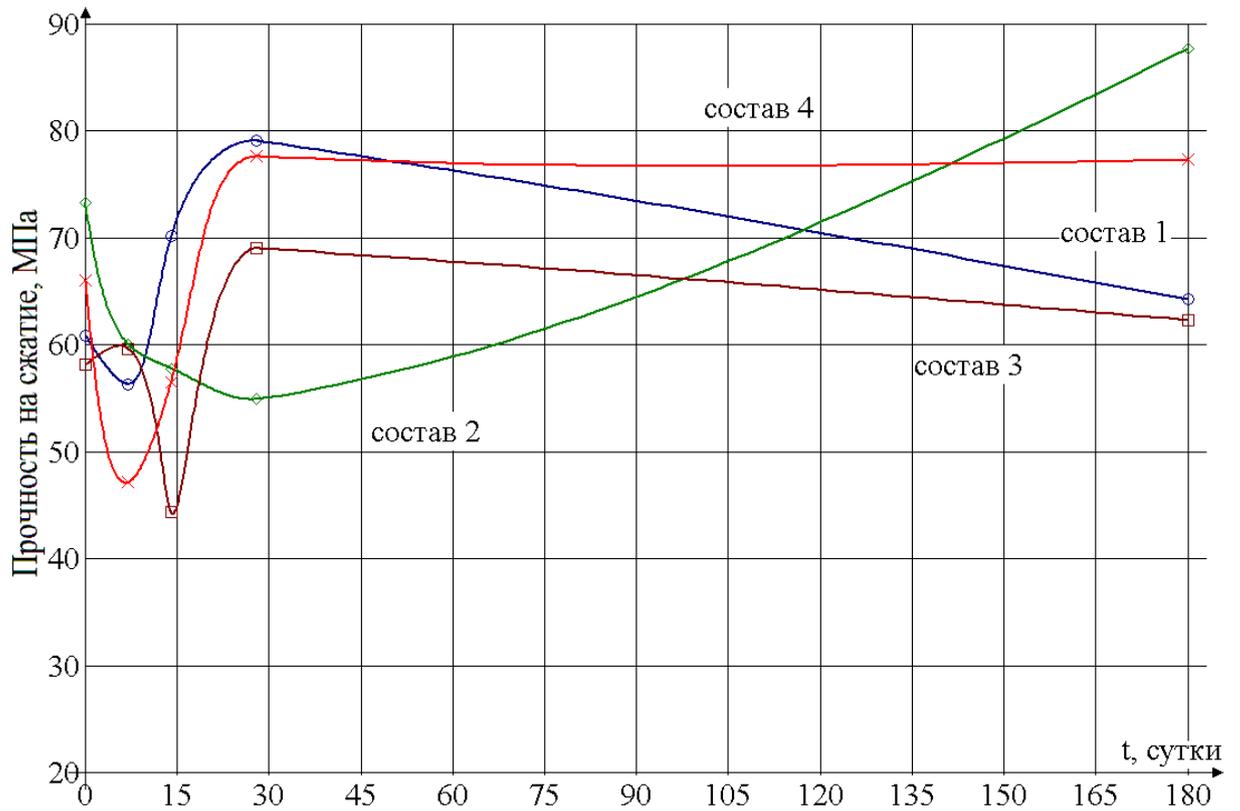


Рисунок 4.7 – Изменение прочности на сжатие различных цементных композитов после экспонирования в 25% растворе NaCl

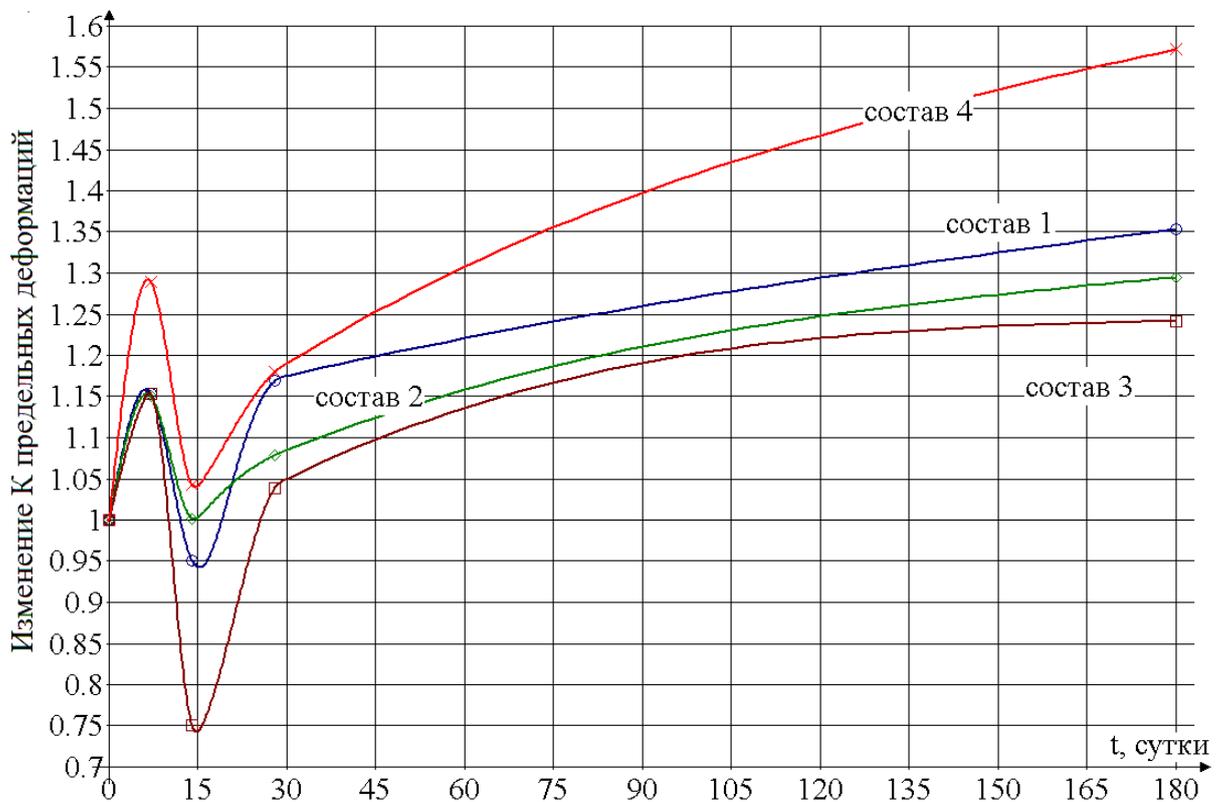


Рисунок 4.8 – Изменение коэффициента предельных деформаций цементных композитов во времени при экспонировании в 1% растворе HCl

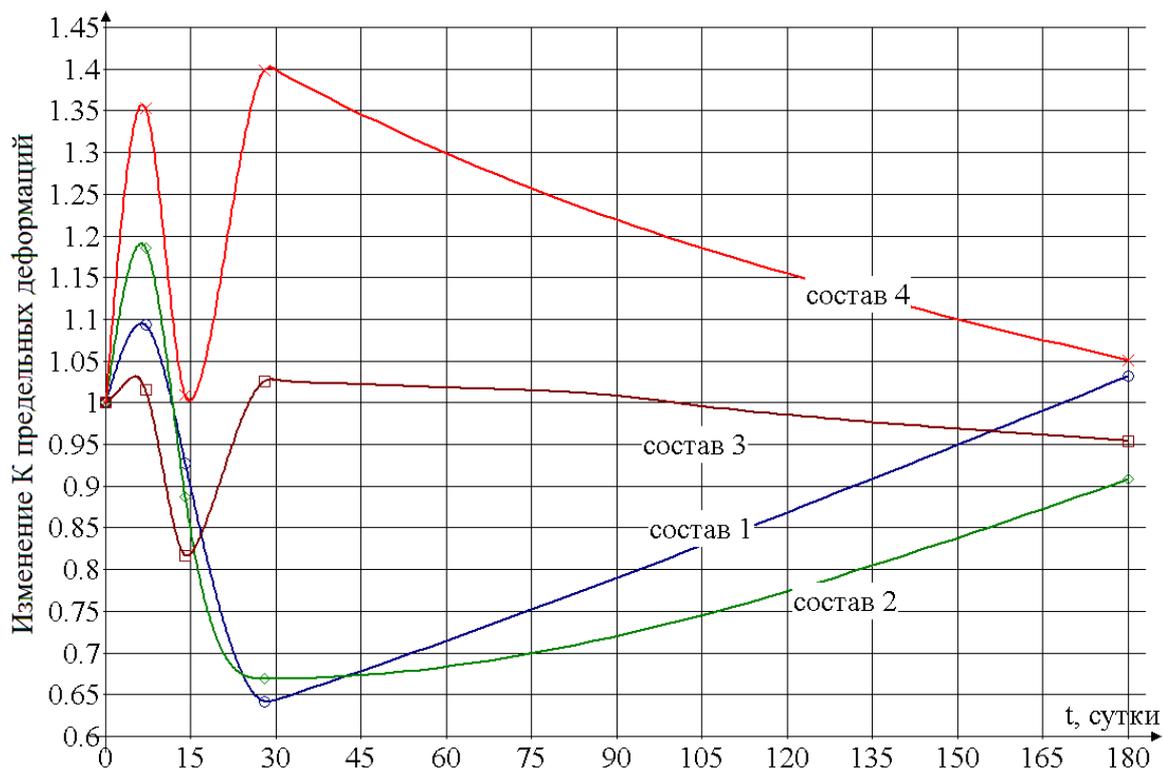


Рисунок 4.9 – Изменение коэффициента предельных деформаций цементных композитов во времени при экспонировании в 3% растворе HCl

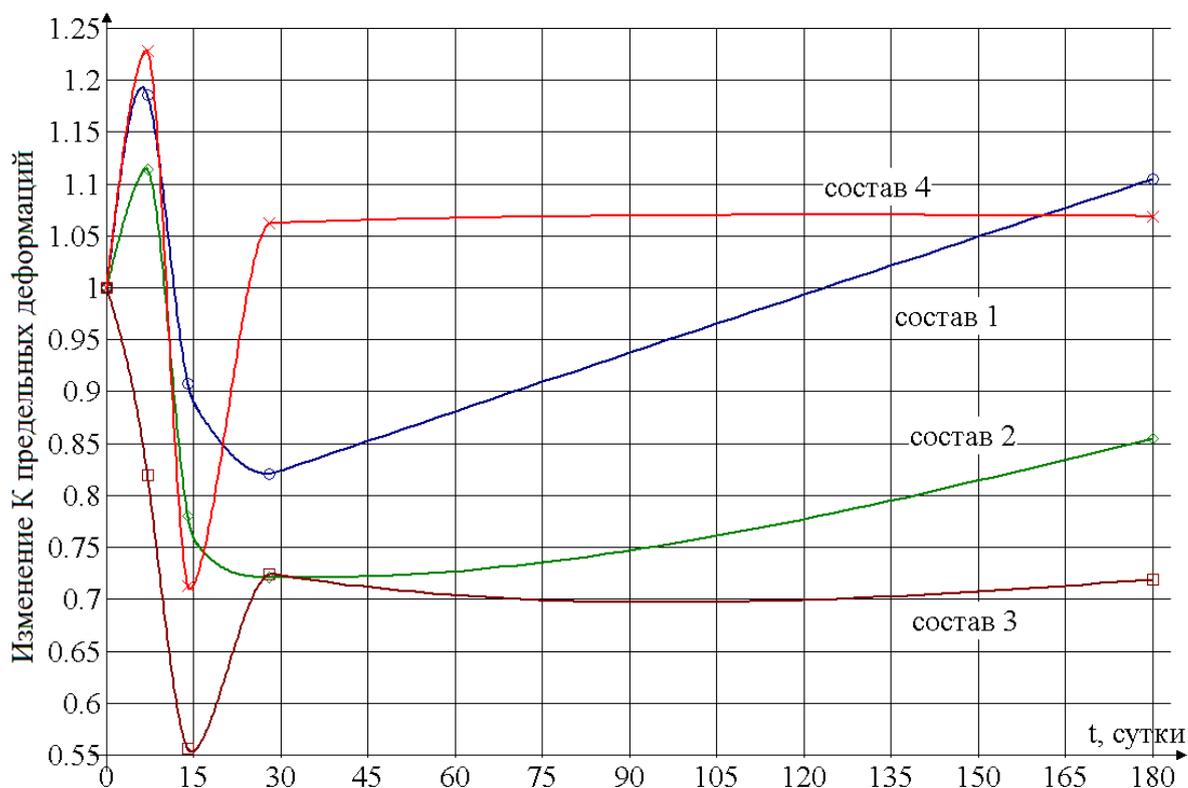


Рисунок 4.10 – Изменение коэффициента предельных деформаций цементных композитов во времени при экспонировании в 25% растворе NaCl

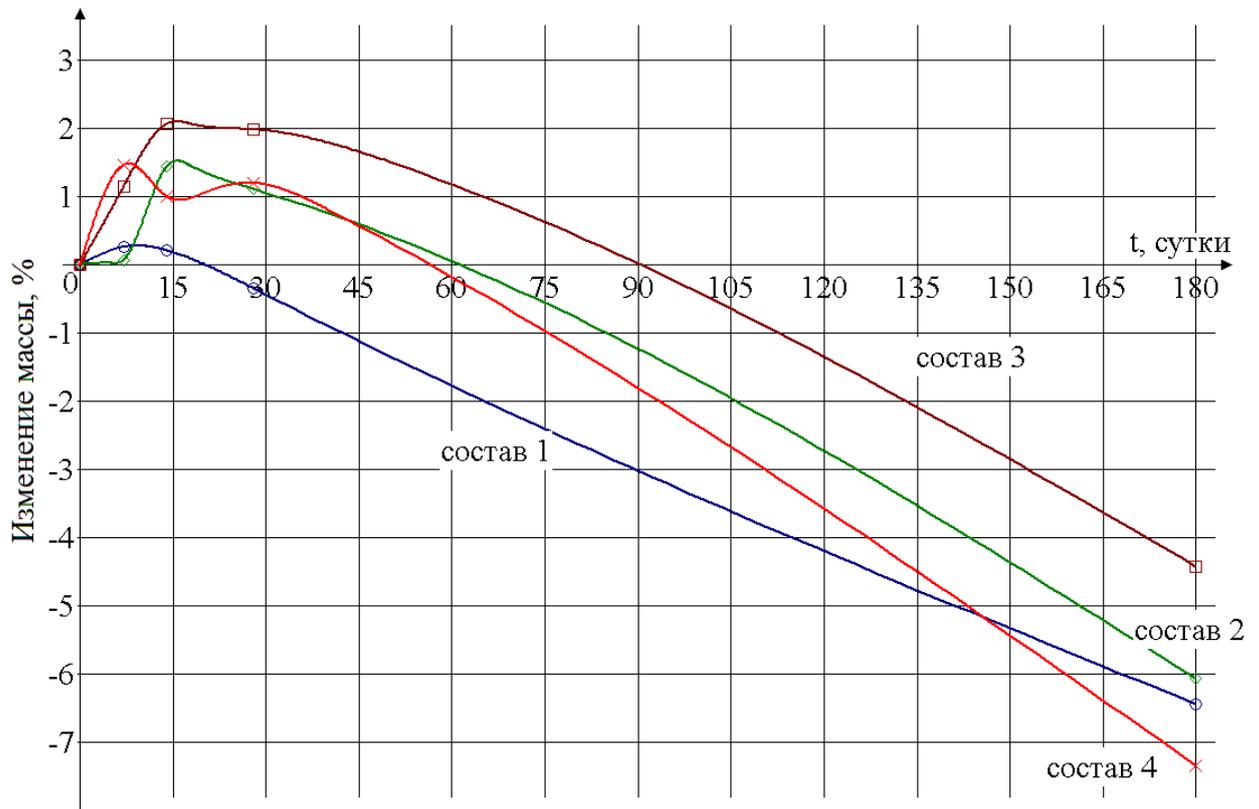


Рисунок 4.11 – Сорбционные кривые для различных цементных композитов, выдержанных в 1% растворе HCl

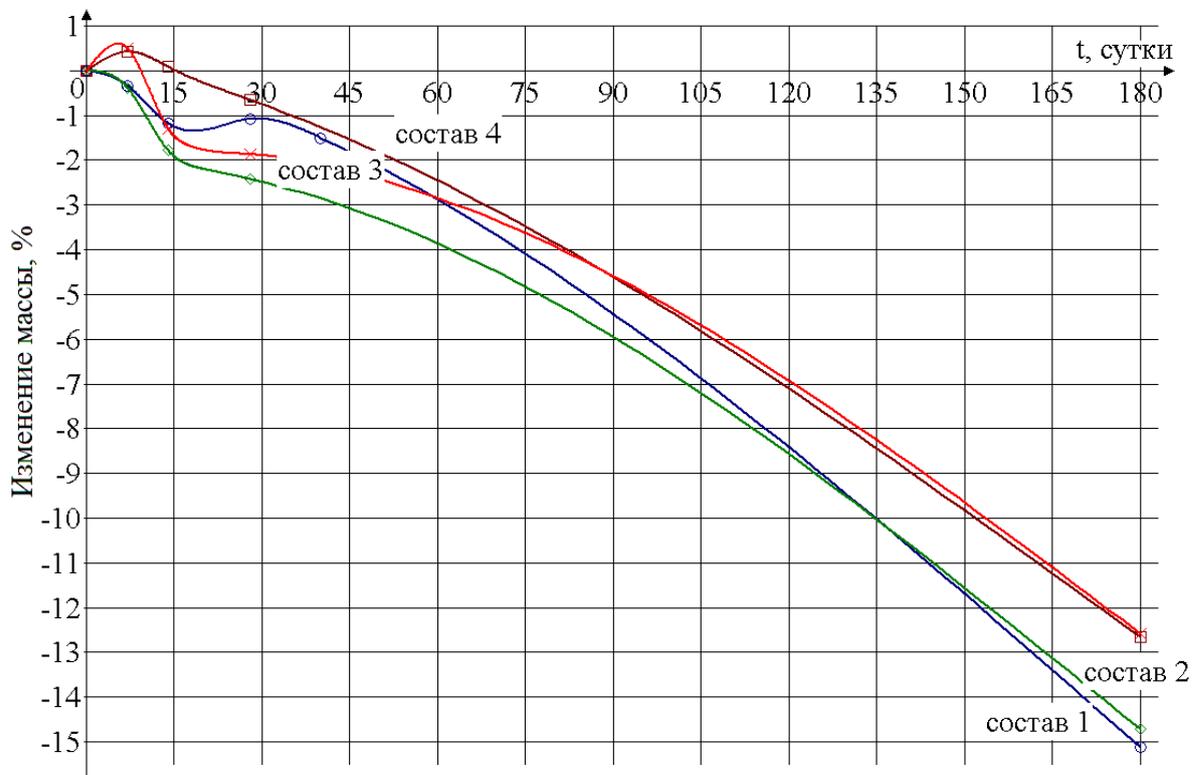


Рисунок 4.12 – Сорбционные кривые для различных цементных композитов, выдержанных в 3% растворе HCl

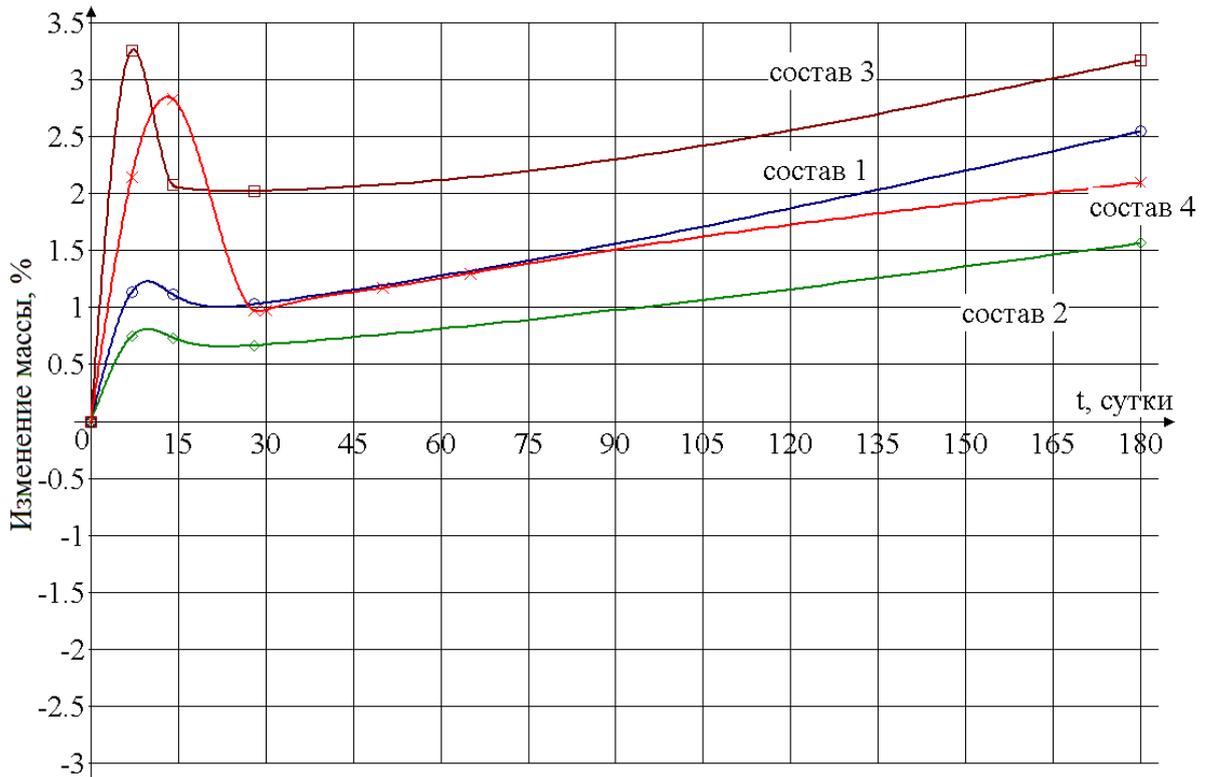


Рисунок 4.13 – Сорбционные кривые для различных цементных композитов, выдержанных в 25% растворе NaCl

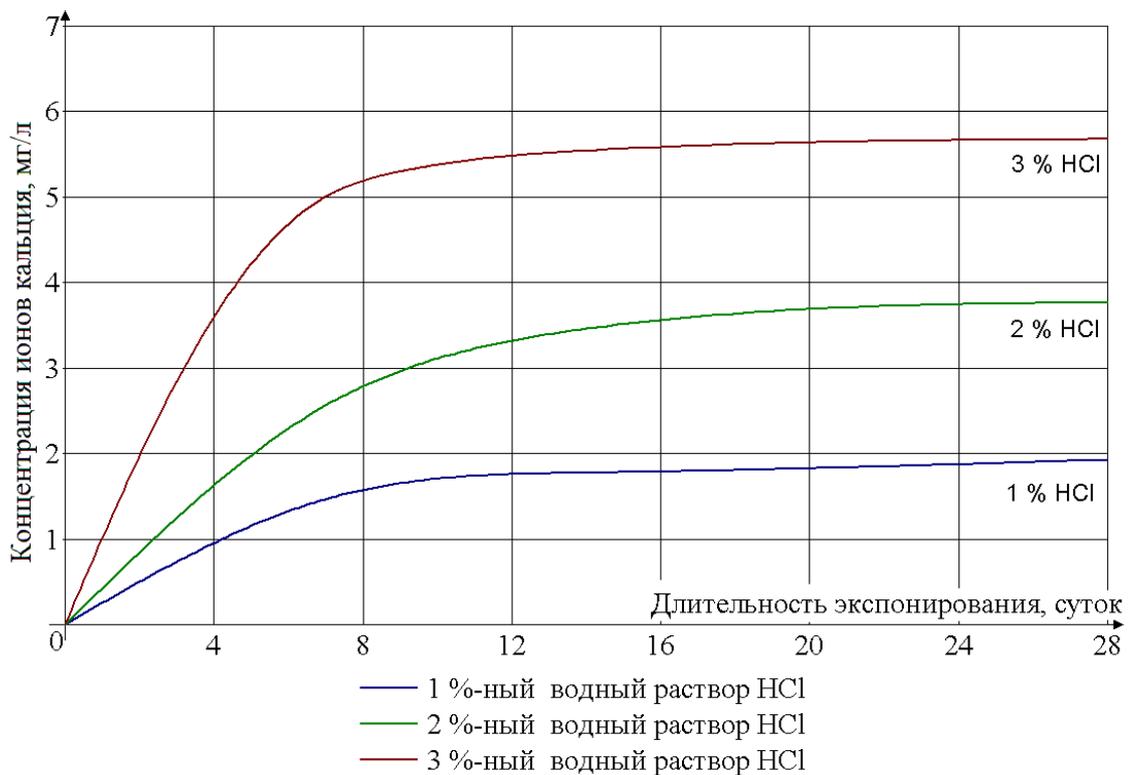


Рисунок 4.14 – Содержание ионов кальция в фильтрате после экспонирования цементных композитов, содержащих ЦСП (30 % от массы цемента), в растворах HCl различной концентрации

Фильтрат изучался на наличие ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} при помощи комплексометрического способа. Содержание ионов Fe^{3+} и Al^{3+} выявлялось посредством спектрометрического анализа. Осадок, который выделился из цементного камня в результате взаимодействия с соляной кислотой, высушивали, элементный состав изучали способом энергодисперсной рентгенографии.

Очевидно, что 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 °С составляет 1,1 г/л. Гидроксид кальция переносится в раствор, и это является причиной увеличения pH:



В работах Ш. М. Рахимбаева [116] и В. П. Селяева [130] высказывается мнение, что, наряду с процессами вымывания образовавшегося в результате взаимодействия $Ca(OH)_2$ с HCl хлорида кальция, в порах бетона накапливается гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$, вызывая кольматацию и временное торможение коррозии бетона под воздействием растворов, содержащих ионы хлора.

Это положение подтверждается графиками изменения прочности на растяжение при изгибе цементных композитов, наполненных микрокремнезёмом (рисунки 4.2–4.3).

На рисунках 4.2–4.4 представлены графики, показывающие зависимость $K_{x,c}$ на растяжение при изгибе от длительности экспонирования в 1% и 3% растворах HCl и 25% растворе NaCl для различных составов цементных композитов. Изменение прочности на сжатие образцов при экспонировании в этих же водных агрессивных средах изображено на рисунках 4.5–4.7.

Изменение коэффициента предельных деформаций изображено на рисунках 4.8–4.10. 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, после экспонирования цементных композитов в 1% растворе HCl в течение 180 суток у различных составов зафиксировано падение прочности на растяжение при изгибе на 4–28 %; снижение прочности на сжатие составило 8–35 %. Коррозия образцов в 3% растворе HCl явилась причиной деградации в виде падения прочности на растяжение при сжатии на 23–51 % и уменьшения прочности на сжатие на 50–60 % в зависимости от состава. Выдержка образцов в 25% растворе NaCl в течение 180 суток выявила увеличение прочности на растяжение при изгибе на 5–49 % и повышение прочности на сжатие на 6–20 %, что связано с дальнейшим упрочнением цементного камня с течением времени.

На рисунках 4.11–4.13 приведены сорбционные кривые для образцов цементных композитов. Вполне очевидно, что процесс накопления кремниевой кислоты наиболее интенсивно наблюдается в 1% растворе HCl и продолжается 14 суток.

На рисунке 4.14 приведены графики роста концентрации ионов кальция в фильтрате при экспонировании образцов в 1-, 2-, 3% водных растворах HCl. Установлено, что в 1% водном растворе HCl процессы коагуляции и вымывания гидроксида кальция стабилизируются на 14 сутки (336 часов); процесс сорбции достигает предельного состояния через 28 суток, и начинают преобладать процессы распада структурных связей и выщелачивания; кинетика образования новых и разрушения начальных связей зависит от вида цемента и пластификатора.

Элементный анализ осадка, получившегося при взаимодействии цементного камня с HCl показал, что этот осадок преимущественно содержит оксиды кремния, кальция и железа.

Разный характер изменения физико-механических характеристик цементных композитов 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.

Действие кислот и солей на цементные композиты 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 композитов 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 микрокремнезем, правильный подбор вяжущих компонентов в составе растворов. Значительным моментом коррозионной защиты служит также увеличение плотности материала. Содействуют росту коррозионностойкости цементного камня специальные полимерные и иные добавки, а также нанесение защитных покрытий.

Перенос ионов хлора с поверхности в объём материала – процесс довольно сложный и, может быть реализован как фазовый, так и диффузионный механизм переноса. По этой причине для описания кинетики и продвижения агрессивной среды вглубь 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 формулу (4.5) переноса субстанции (жидкости, теплоты, энергии и т.д.) можно представить дифференциальным уравнением вида:

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

Решения зависимости (4.6) представлены в работах Ш. М. Рахимбаева и В. И. Соломатова [117, 148] при различных граничных условиях, и эти решения позволяют вычислить коэффициенты эффективной проводимости по следующим формулам:

$$D_m' = \frac{a^2}{k^2(\xi)t}; \quad F_0 < 0,1; \quad (4.8)$$

$$D_m'' = \left[\ln \frac{8}{\pi} - \ln \frac{\omega_0 - \omega(t)}{\omega_0} \right] \frac{4R^2}{\pi^2 t}; \quad F_0 > 0,1; \quad D_m'' = k(\omega) \frac{R^2}{t_{0,5}}, \quad (4.9)$$

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;

$k(\omega)$ – коэффициент, зависящий от соотношения $\frac{\omega(t)}{\omega_0}$.

Метод нахождения 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 [115] для описания процесса сорбции использовать дробно-линейную функцию вида:

$$\omega(t) = \frac{\omega_0 t}{t_{0,5} + t}, \quad (4.10)$$

где t_0 – кинетическая характеристика процесса сорбции.

Зависимость (4.10) преобразовываем в линейное уравнение:

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

Тогда по сорбционным кривым строятся графики в осях $\frac{1}{\omega(t)} - \frac{1}{t}$, имеющие линейный вид и позволяющие найти параметры ω_0 и $t_{0,5}$.

Определив из эксперимента предельную сорбционную ёмкость из зависимости (4.9), можно найти значения D_m'' . Для этого зададимся значением $\frac{\omega(t)}{\omega_0}$, равным, например, 0,5. По кривой сорбции определяем время $t_{0,5}$, которое соответствует $\frac{\omega(t)}{\omega_0} = 0,5$. Подставляем эти значения в зависимость (4.9) и находим D_m'' .

Химическое сопротивление цементных композитов предложено оценивать функцией химического сопротивления, вид которой определяется на основании закона действующих масс. Для этого рассматривается бимолярная модель, представленная дифференциальным уравнением Гульдберга – Вааге [137]:

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

где c – относительное количество работоспособных связей в единице объёма композита;

n, m – порядок реакций $n = m = 1$.

Поэтому, решая уравнение (4.12), получаем зависимость для коэффициента химического сопротивления:

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

Коэффициент « k » находится по экспериментальным данным изменения прочности, твердости внешних (контактирующих с агрессивной средой) слоев материала изделия.

Рассмотрим возможности использования зависимостей (4.8) – (4.13) для анализа химического сопротивления цементных композитов действию водных растворов, содержащих хлорид-ионы.

В таблице 4.8 представлены экспериментальные данные изменения координаты фронта деградации при экспонировании цементного композита в одно- и трёхпроцентных растворах HCl.

Таблица 4.8 – Координаты фронта деградации и значения эффективного коэффициента D_m

Среда	Состав	Время экспонирования, суток	Координата $a \cdot 10^3$, м	$a^2 \cdot 10^6$, м ²	t, час	$D_m \cdot 10^6$, м ² /час
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

Определение глубины коррозии бетона в растворах, содержащих ионы хлора, производилось по следующей методике:

– готовился раствор K_2CrO_4 (0,05 моль/л) и раствор $AgNO_3$ (0,1 моль/л);

– образец, выдержанный в растворе, содержащем ионы хлора, разрезался; после высушивания образцов на поверхность их разреза наносился раствор K_2CrO_4 , затем опять просушивался, операция повторялась 2–3 раза;

– после этого на обработанную поверхность среза наносился раствор азотнокислого серебра $AgNO_3$;

– вследствие реакции образовывался хромат серебра Ag_2CrO_4 красного цвета; при содержании в структуре композита ионов хлора окрашивания не происходило.

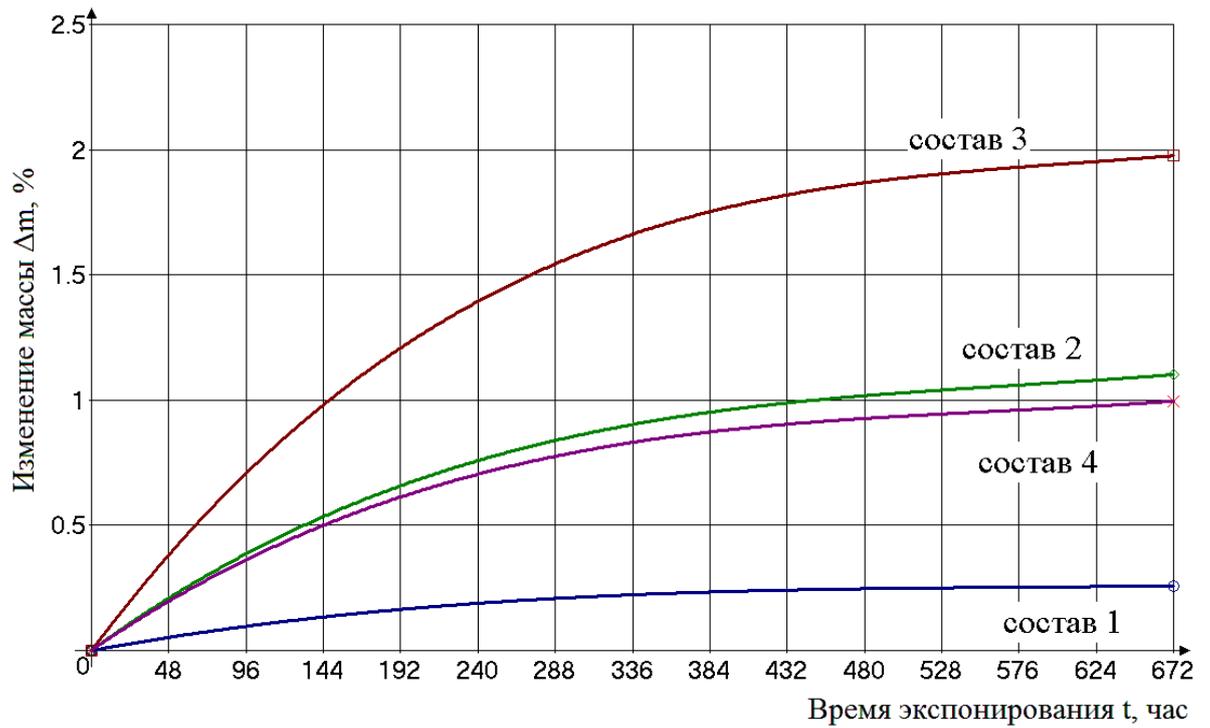
Коэффициент эффективной проводимости D_m находился индикаторным методом при $k(\xi) = 0,1$. Координата фронта (ширина деградированной зоны отличалась по цвету) измерялась штангенциркулем.

На рис. 4.15–4.18 приведены результаты обработки экспериментальных данных и показатели химического сопротивления цементных композитов.

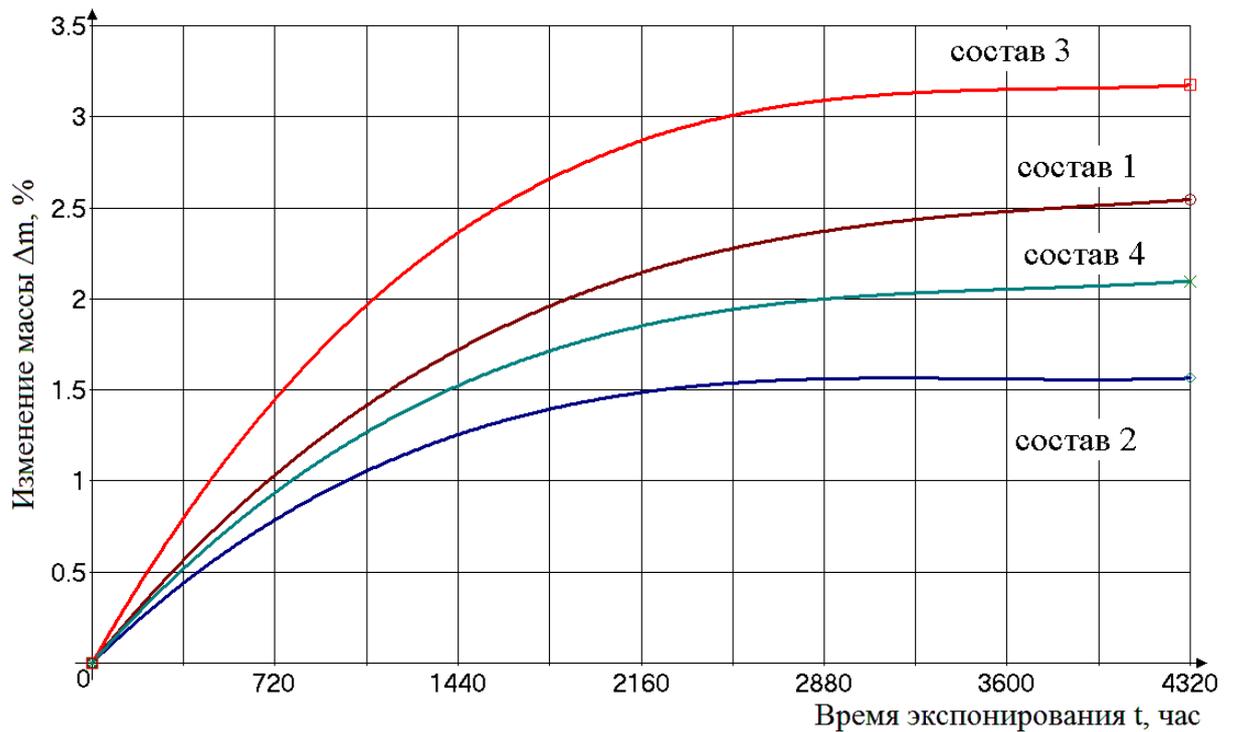
Обработка данных с графиков сорбции водных растворов соляной кислоты и хлорида натрия с использованием зависимости (4.11) выявила, что данные эксперимента хорошо ложатся на прямые линии в осях $\frac{1}{\omega(t)} - \frac{1}{t}$.

Из анализа эксперимента выявлено, что в однопроцентном водном растворе соляной кислоты сорбционная емкость изменяется в диапазоне от 0,5 до 2,5 %, и каждому составу соответствует свое определённое значение ω_0 . Это может свидетельствовать о высокой активности химического взаимодействия цементного композита с агрессивной средой и влиянии этого процесса на сорбционную емкость материала.

При действии 25% водных растворов $NaCl$ на цементный композит сорбционная емкость составов 1, 3 и 2, 4 соответственно равна 3,3 % и 2,5 %. Следовательно, составы 1, 3 и 2, 4 обладают схожими структурными параметрами, то есть можно говорить о том, что механизм действия пластификаторов Пластанол-7 и Хидетал-ГП-9у на процесс формирования структуры цементных композитов идентичен.



а)



б)

Рисунок 4.15 – Графики кривых сорбции цементных композитов:

а) в 1% водном растворе HCl;

б) в 25% водном растворе NaCl

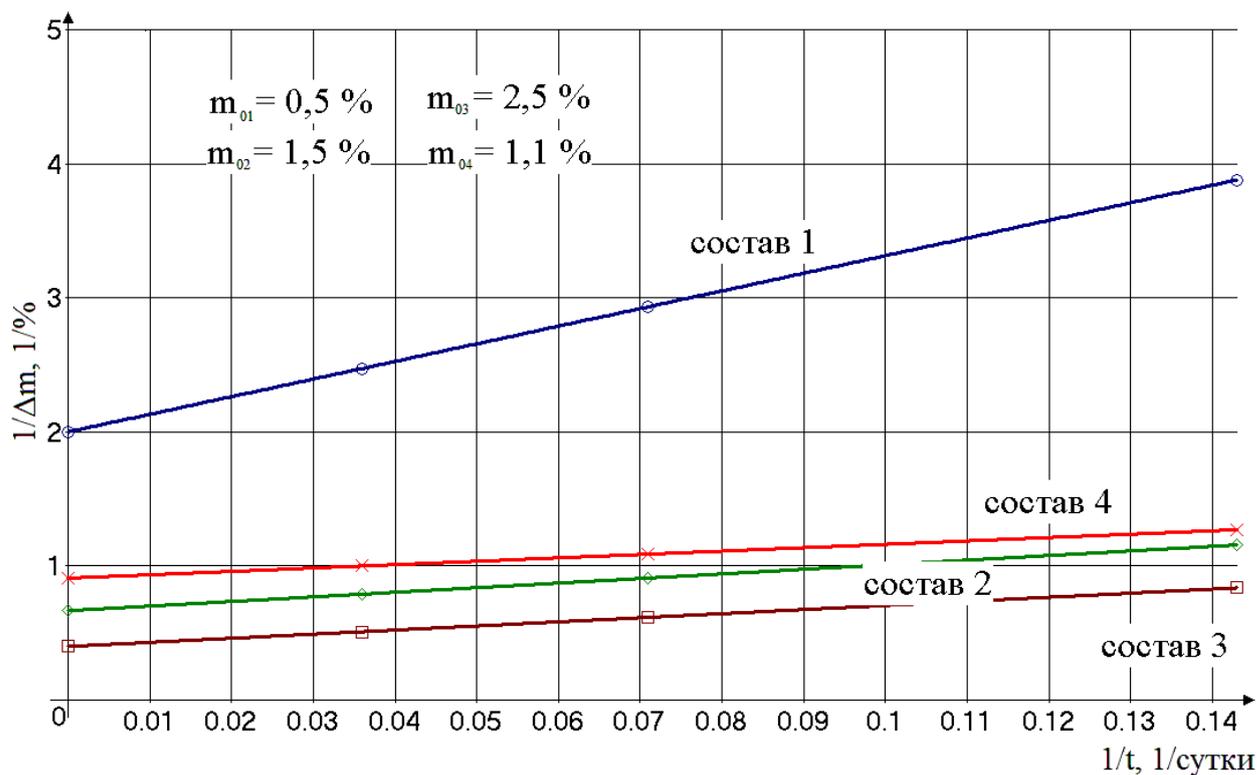


Рисунок 4.16 – Определение сорбционной ёмкости m_{0i} цементных композитов в 1% водном растворе HCl

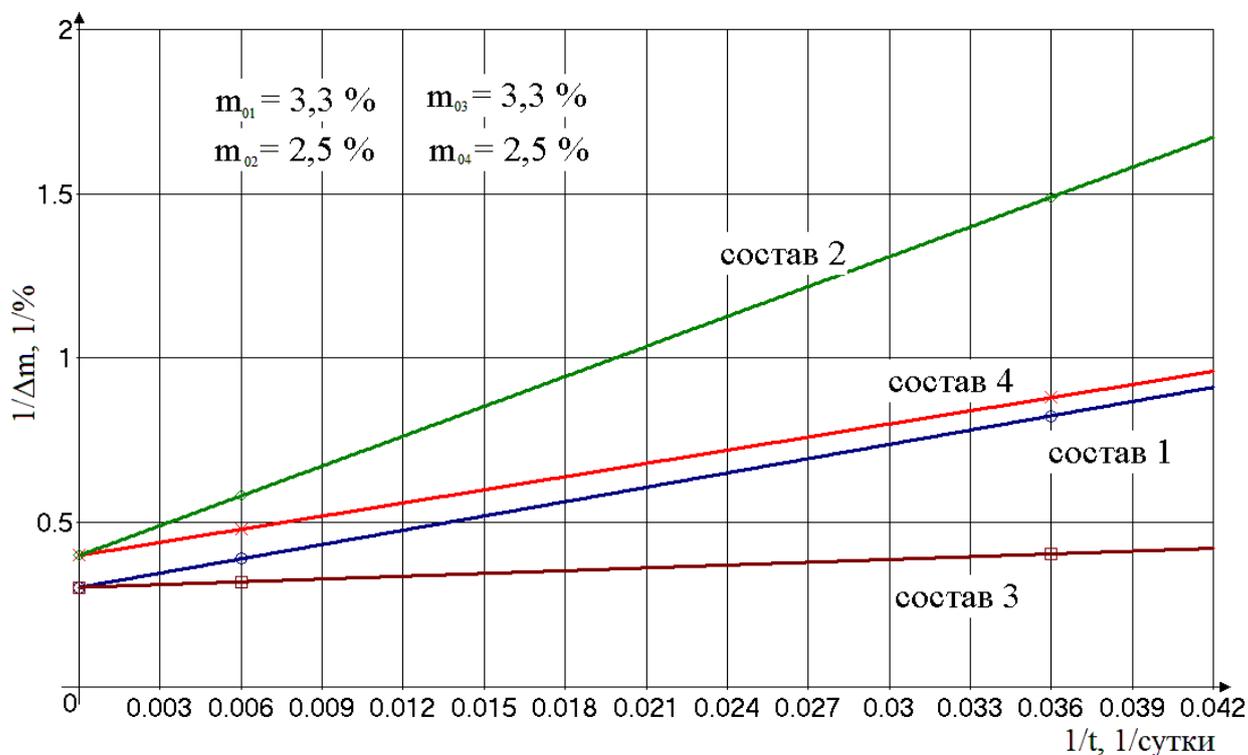


Рисунок 4.17 – Определение сорбционной ёмкости m_{0i} цементных композитов в 25% водном растворе NaCl

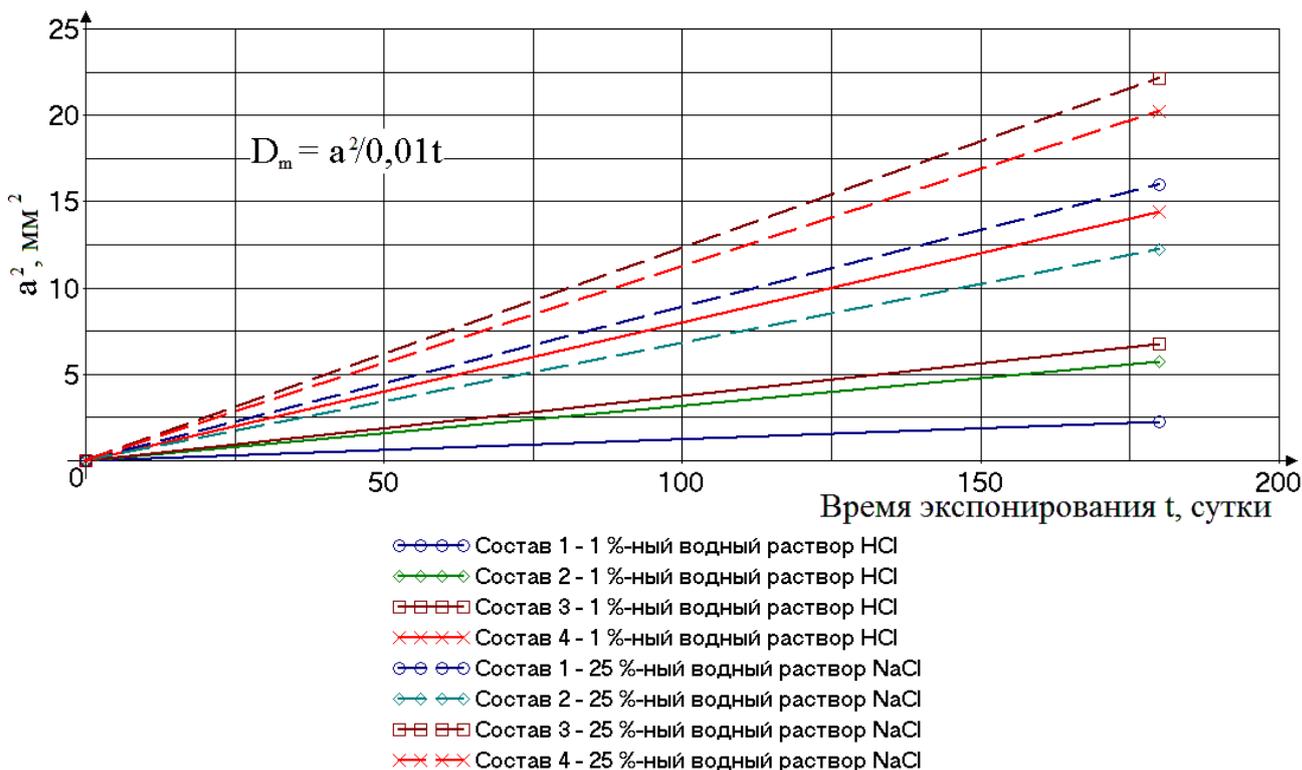


Рисунок 4.18 – Изменение глубинного показателя цементных композитов во времени

Параметр t_0 находился по графикам на рисунках 4.14 и 4.15, исходя из соответствия между t_0 и $0,5\omega_0$, при определении коэффициента диффузии сорбционным методом.

Коэффициенты химического сопротивления находились по графикам изменения прочностных характеристик. Численные показатели параметров химического сопротивления цементных композитов представлены в таблице 4.9.

Анализ проделанной работы свидетельствует о том, что в результате коррозии цементных композитов под воздействием агрессивных растворов, содержащих хлорид-ионы, разрушаются соединения гидросиликата и гидроксида кальция с формированием растворимых в воде солей, что вызывает процессы выщелачивания. Вместе с этим запускается механизм кольматации, который обусловлен новообразованием геля кремнекислоты и в меньшей мере хлорида кальция. Как можно судить по графикам прочности, механизм

кольматации характерен при ранних сроках воздействия агрессивной среды, закупорка пор обуславливает временный рост прочности. Однако затем начинается деструкция цементного композита, прочность падает из-за преобладающих процессов преобразования гидроксида кальция, обеспечивающего прочность цементного композита, в выщелачиваемые водой соединения. Тем не менее, исследования показывают, что при помощи включения в состав образцов цементных композитов пластифицирующих добавок и тонкодисперсных минеральных наполнителей, содержащих диоксид кремния, можно активно влиять на процесс коррозии и повышать химическое сопротивление цементных композитов.

Таблица 4.9 – Показатели химического сопротивления цементных композитов

№ сост.	Среда	t_0 , час	Сорбционная ёмкость m_0 , %	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$, $\text{м}^2/\text{час}$		$K_{x.c.}^*$ (180 суток)
				Индикатор	Сорбция	
1	1 % HCl	672	0,5	0,05	0,06	0,76/0,82
2	1 % HCl	235	1,5	0,13	0,17	0,96/0,95
3	1 % HCl	270	2,5	0,16	0,15	0,72/0,85
4	1 % HCl	165	1,1	0,33	0,24	0,82/0,65
1	25 % NaCl	1170	3,3	-	0,03	1,49/1,05
2	25 % NaCl	2230	2,5	-	0,02	1,25/1,2
3	25 % NaCl	750	3,3	-	0,05	1,05/1,07
4	25 % NaCl	1060	2,5	-	0,04	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

Таким образом, процессы выщелачивания и кольматации, протекающие в результате коррозии, вполне адекватно описываются графиками сорбции, а полученные в результате анализа графиков и аналитических зависимостей показатели (коэффициент эффективной проводимости и предельная

сорбционная ёмкость) определяют степень химического сопротивления цементных композитов водным растворам агрессивной среды.

Показатели химического сопротивления, полученные на основании экспериментальных исследований, позволяют формировать на основе метода предельных состояний расчетные модели для оценки долговечности железобетонных изделий, работающих в водных растворах, содержащих ионы хлора.

4.3 Влияние наполнителей на химическое сопротивление цементных композитов водным растворам, содержащим сульфат-ионы

Наличие сульфат ионов почти во всех видах природных и сточных вод обуславливает широкое распространение сульфатной коррозии цементного камня. Сульфатная коррозия цементных композитов анализировалась системно в исследованиях Ю. М. Баженова [15, 16], В. И. Соломатова [147], В. И. Бабушкина [10], В. М. Москвина [97, 98], Ш. М. Рахимбаева [116], С. В. Шестопёрова [162], В. П. Селяева [129, 131, 132, 142], Л. М. Ошкиной [142], А. И. Минаса [94], Л. Кларка [174], Г. Кюль [190], Г. Торвальдсона [149], А. Е. Шейкина [160], Л. И. Куприяшкиной [129, 132].

В воде пресных водоёмов содержится не более 60 мг/л сульфат-ионов SO_4^{2-} , в морской воде – 2500–2700 мг/л при солёности 33–35 г/л, а в сильно минерализованных подземных водах – десятки г/л. Промышленные и технологические воды многих отраслей содержат сульфат-ионы.

В результате сульфатной коррозии цементных композитов образуется гипс и этtringит, занимаемый объём которого в 2,27 раза больше объёма исходных продуктов, участвующих в процессе сульфатизации цементного камня.

Если концентрация сульфат-ионов в водном растворе превышает 250 мг/л, то свойства бетона зависят от процесса накопления этtringита в структуре цементного камня. При условии содержания гидрата окиси кальция в порах цементного камня, и если концентрация сульфат-ионов в водном растворе

среды составляет более 1000 мг/л, то помимо образования кристаллов этtringита, могут формироваться новообразования двуводного гипса. При этом если концентрация ионов SO_4^{2-} растёт, то повышается содержание кристаллов гипса, что приводит к разрыву пор и дальнейшему разрушению бетона.

В 1999 году Л. Кларком [174] была описана таумаситная форма сульфатной коррозии цементных композитов. Было установлено, что образование минерала таумасита в объёме цементного композита $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})]$ происходит в результате общих реакций с участием карбонатов и сульфатов при условии содержания в системе ионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} и уровне pH не менее 10. Причём таумаситное разрушение цементных композитов, имеющих в составе карбонатсодержащие заполнители, при воздействии сульфатных агрессивных сред протекает интенсивнее при температурах ниже 10 °С. Высказывается мнение, что включая в состав золы, можно повысить химическое сопротивление цементных композитов сульфатной коррозии таумаситного типа.

По мнению многих исследователей, внутренние напряжения, которые возникают в порах и капиллярах бетона при накоплении твёрдофазных новообразований, являются причиной деструкции цементного камня при сульфатной коррозии [190].

Т. Торвальдсон, Ю. М. Бутт, В. С. Данюшевский и А. А. Липовецкий поддерживают точку зрения, при которой растрескивание материала при действии сульфатов обусловлено осмотическими явлениями.

А. Е. Шейкин и Н. И. Олейникова [160] объясняют растрескивание бетона в условиях сульфатной коррозии повышением концентрации извести внутри замкнутых ячеек коллоидного тела.

С точки зрения В. М. Москвина [97], из-за большей концентрации агрессивного раствора снаружи ячеек осмотическое давление заставляет стенки цементного камня работать не на растяжение, а на сжатие, что не так опасно для цементного композита.

По мнению В. И. Бабушкина [10], бетон разрушается из-за сульфатной коррозии подобно тому, как он разрушается из-за напряжений набухающего геля, который образуется при взаимодействии кремнезёма заполнителя и щелочей цемента.

Ю. М. Баженов и В. И. Бабушкин [10, 16] предполагают, что в процессе сульфатной коррозии цементного камня формируются зоны взаимодействия агрессивной среды и корродирующего материала: зона накопления продуктов коррозии, зона коррозии, зона с ненарушенной структурой.

Тем не менее, экспериментального подтверждения о значительном и послойном изменении свойств бетона при сульфатной коррозии не проведено, и отсутствуют данные, описывающие кинетику изменения деформативно-прочностных характеристик цементного камня по объёму изделия и влияние вида наполнителя на процесс деструкции [99].

Проведён эксперимент по изучению показателей химического сопротивления цементных композитов, полученных с использованием различных наполнителей: микрокремнезёма, шлака и маршалита [127].

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы-балочки размером $20 \times 20 \times 70$ мм. В таблице 4.10 приведены результаты экспериментальных данных по определению коэффициента химического сопротивления цементных композитов, содержащих различный наполнитель.

Данные эксперимента, представленные в таблице 4.10, подтверждают, что минеральные наполнители влияют на прочность цементных композитов не одинаково. Использование микрокремнезёма и ваграночного шлака в качестве наполнителей способствует повышению прочности при сжатии композита на 10 и 18 % соответственно, а наполнение маршалитом почти не влияет на прочность. Наполнители повышают химическое сопротивление: на 29 % – микрокремнезём, на 16 % – маршалит, на 37 % – шлак (по данным на 90 сутки экспонирования).

Таблица 4.10 – Предел прочности при сжатии и коэффициент химического сопротивления наполненных цементных композитов

№ Состав	Наименование наполнителя	Содержание наполнителя, % от массы цемента	В/Ц	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа	$K_{х.с.}$ (90 суток)
1	Без наполнителя	-	0,35	40	0,62
2	Микрокремнезём	10	0,42	44	0,80
3	Шлак	20	0,38	47	0,85
4	Маршалит	20	0,375	39	0,72

Как можно судить по рисунку 4.19, характер изменения массы образцов цементных композитов, содержащих шлак и микрокремнезём, и контрольных составов имеет общие тенденции. Масса образцов цементных композитов, подвергающихся сульфатной коррозии, увеличивается до 56 суток, затем идёт потеря массы.

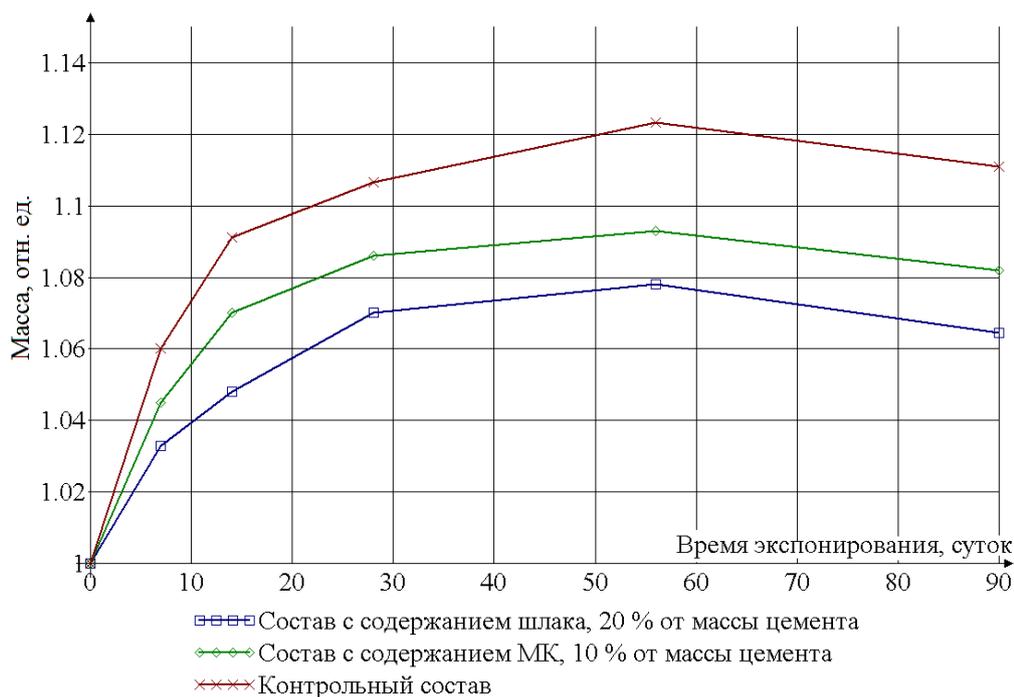


Рисунок 4.19 – График зависимости массы цементных композитов от времени выдержки в 2% растворе серной кислоты

Изохроны деградации образцов цементных композитов, наполненных микрокремнезёмом, выдержанных в 2% растворе H_2SO_4 , представлены на рисунке 4.20. Можно отметить, что изохрона деградации после семи суток выдержки в серной кислоте представлена прямой линией, расположенной

немного ниже первоначальной.

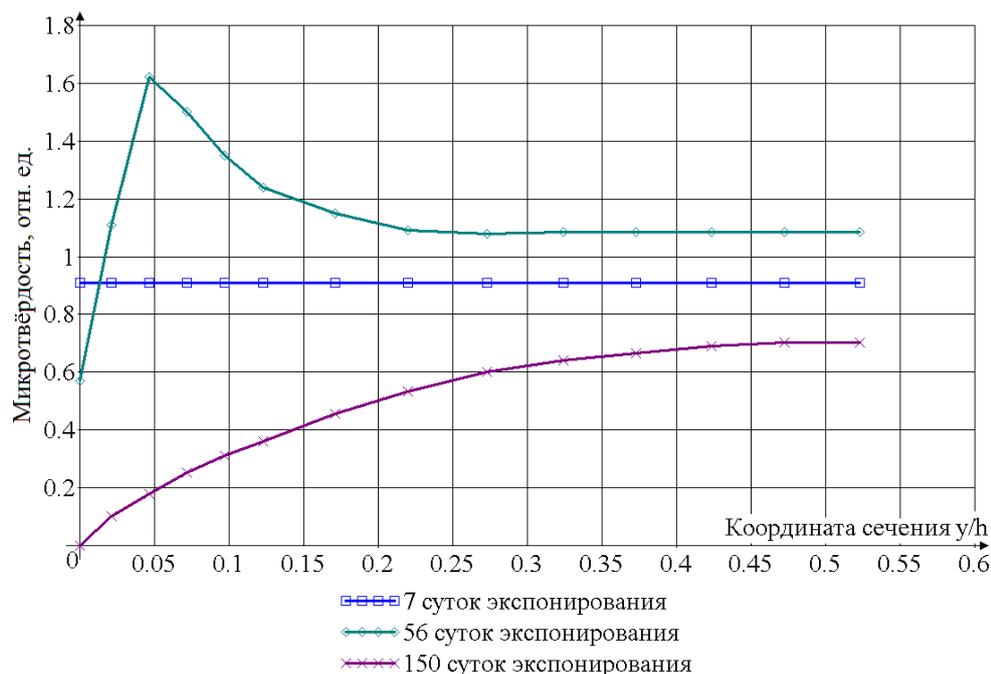


Рисунок 4.20 – Графики изменения микротвёрдости по сечению образцов цементных композитов, наполненных микрокремнезёмом (наполнение – 10 % от массы цемента), в 2% растворе серной кислоты

Как можно судить по рисунку 4.20, в процессе коррозии образцов линии микротвёрдости по сечению видоизменяют свою форму. На 56 сутки экспонирования наблюдается разделение на три зоны, можно выделить пиковое значение микротвёрдости, где происходит максимальная закупорка пор продуктами деградации. На 150 сутки пик сглаживается, помимо зоны стабильной микротвёрдости присутствует зона, где происходит разрушение материала, сульфатная коррозия начинает охватывать весь объём материала.

Поэтому, в отличие от Ю. М. Баженова и А. И. Бабушкина предлагается по результатам анализа изохрон деградации в процессе сульфатной коррозии бетона выделять три этапа: сорбционный (снижение поверхностной энергии бетона при контакте с агрессивной средой, что проявляется в снижении прочности); накопление продуктов взаимодействия; разрушение структуры бетона и снижение прочности. На первых двух этапах формируются две области взаимодействия – область с ненарушенной структурой и область накопления продуктов взаимодействия. На третьем этапе формируется область

разрушения структуры. Если обозначить: a_1 – глубинный показатель, соответствующий границе области разрушения; a_2 – координата границы области с ненарушенной структурой. Тогда первая область имеет границы от 0 до a_1 , вторая область – $a_1 - a_2$ и третья $a_1 - a_2 - h/2$, где h – высота поперечного сечения образца.

Как следует из формулы (4.8) определения коэффициента диффузии, ординату переднего фронта коррозии a , характеризующую глубину деградации цементного композита, можно определить из соотношения:

$$a = k(\xi)\sqrt{Dt}. \quad (4.14)$$

На рисунке 4.21 представлена зависимость экспериментально определённых значений глубины деградации a от значений \sqrt{t} . Полученные на основании этих значений теоретические графики имеют линейную зависимость.

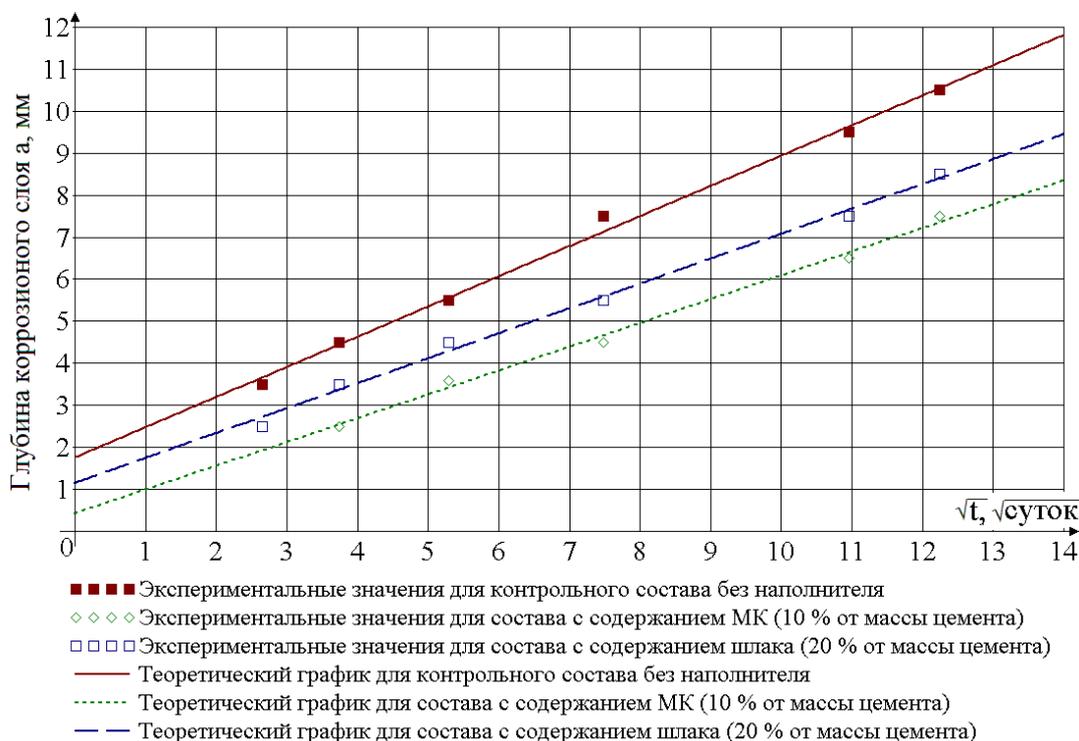


Рисунок 4.21 – Изменение экспериментальных и теоретических значений глубинного показателя цементных композитов в зависимости от времени экспонирования в 2% растворе серной кислоты

График, изображённый на рисунке 4.22, показывает зависимость коэффициента переноса фронта разрушения D , вычисленного из зависимости

(4.8) при $k(\xi) = 0,1$, от времени экспонирования в 2% растворе H_2SO_4 для состава без наполнения.

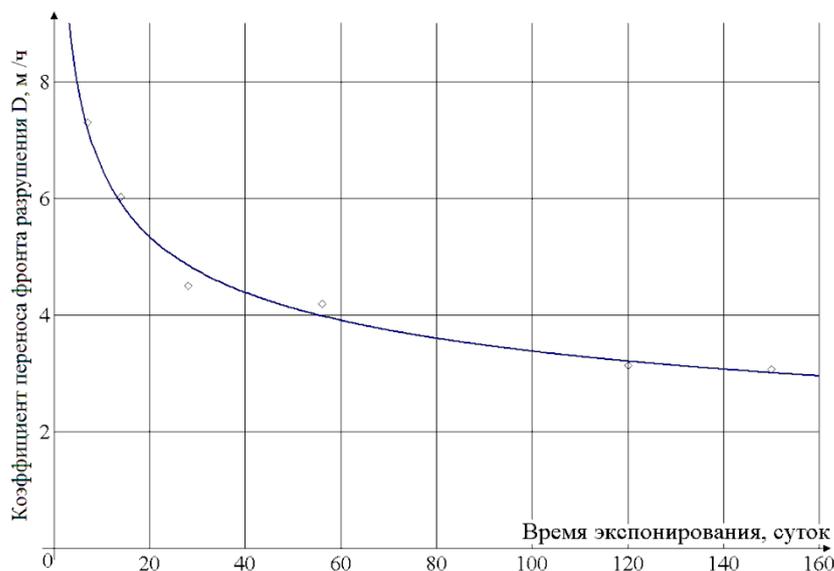


Рисунок 4.22 – График зависимости коэффициента переноса фронта разрушения D от времени экспонирования в 2% растворе H_2SO_4 для состава без наполнения

Коэффициент химической стойкости, определяемый по отношению прочности материала до воздействия и прочности после определённого срока экспонирования в агрессивной среде, как один из основных показателей химического сопротивления можно также находить путём определения соотношения микротвёрдостей с использованием некоторого корреляционного коэффициента.

Согласно ГОСТ 25881-83 для усреднения $K_{x.c.}$ используется следующая функция:

$$\lg K_{x.c.} = a + b \lg \tau, \quad (4.15)$$

где $K_{x.c.}$ – коэффициент химической стойкости;

τ – длительность экспонирования в агрессивной среде;

a и b – постоянные для данных видов материала и среды.

При кольматационном механизме коррозии может быть использована функция вида:

$$K_{x.c.} = b - \alpha t^\beta. \quad (4.16)$$

При воздействии на материал агрессивной среды до начала испытаний $b < 1$, при временном упрочнении при испытании $b > 1$, а в общем случае $b = 1$ при $t = 1$.

Так как при деградации в водном растворе H_2SO_4 цементный камень временно упрочняется, то величину b' можно найти из значений изохрон деградации. Коэффициенты α и β находятся методом наименьших квадратов.

Изменение коэффициента химической стойкости цементных композитов во времени, рассчитанного по эмпирической формуле, приведено на рисунке 4.23.

Если применять для наполнения цементных композитов тонкодисперсный микрокремнезём, можно повысить плотность и уменьшить проницаемость структуры, понизить содержание несвязанного реакционноспособного гидрата окиси кальция. Этим и объясняется меньшее увеличение микротвёрдости цементных композитов, наполненных микрокремнезёмом, после 14 суток экспонирования в двухпроцентном растворе серной кислоты по сравнению с цементными композитами, содержащими шлак и маршалит.

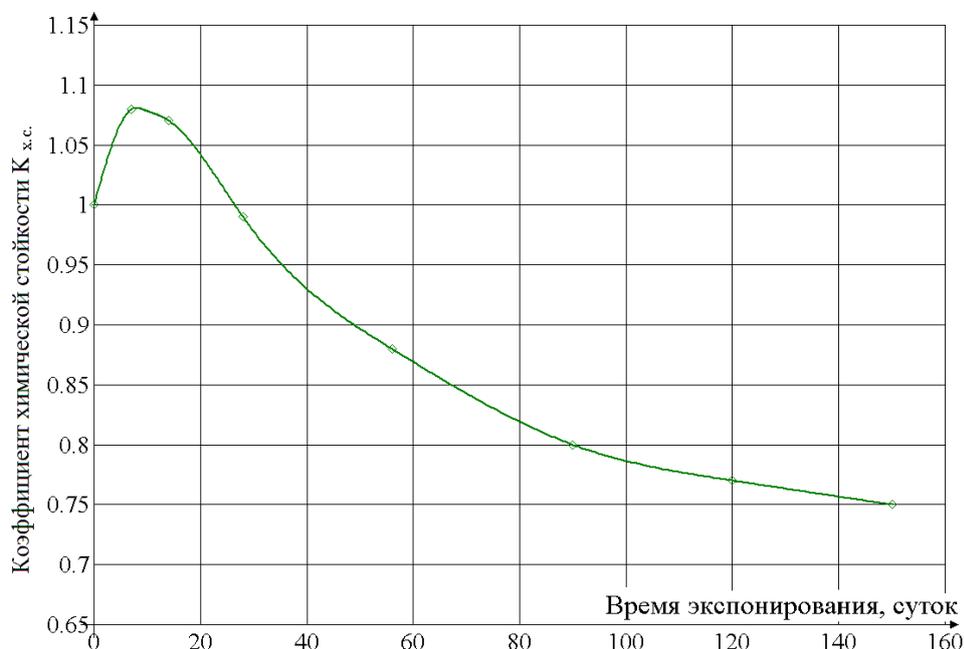


Рисунок 4.23 – График зависимости коэффициента химической стойкости от времени экспонирования в 2% растворе H_2SO_4 цементных композитов, наполненных микрокремнезёмом (наполнение – 10 % от массы цемента)

Графики, показывающие изменения массы и прочности в зависимости от времени экспонирования образцов цементных композитов в водных растворах H_2SO_4 , отражают факт практически одновременного протекания процессов сорбции и десорбции. Первые 28 дней экспонирования прочность и масса образцов цементных композитов из-за преобладания процесса сорбции повышается. Однако с течением времени компоненты начинают вымываться с поверхности и из объёма образцов цементных композитов, начинается деструкция и постепенная потеря прочности материала.

Значения предельной сорбционной ёмкости, найденные по сорбционным графикам на участке (0–56) суток экспонирования, составили 0,14 для составов со всеми видами наполнителя и независимо от технологии изготовления образцов. В таблице 4.11 представлены экспериментальные значения прочности, коэффициента химического сопротивления, сорбционной ёмкости, полученные по графическим данным ($\hat{\omega}_0, \hat{t}_{0.5}$) и расчетным путём ($\omega_0, t_{0.5}$). Показатель скорости кинетического процесса $t_{0.5}$ (время полураспада) имеет наибольшие значения для составов, наполненных микрокремнезёмом ($\hat{t}_{0.5} = 22, t_{0.5} = 26,3$) и шлаком ($\hat{t}_{0.5} = 27, t_{0.5} = 26,3$), что характеризует эти составы как наиболее стойкие в данной агрессивной среде.

Графики сорбции и глубина деградации цементных композитов позволяют оценить эффективность определения коэффициента диффузии по формулам для сорбционного (4.8) и индикаторного (4.9) методов.

Коэффициент химического сопротивления $k_c = R_{сжс}(t)/R_{сжс}(0)$ в таблице 4.11 найден по результатам испытаний после 90 суток экспонирования образцов цементных композитов в агрессивной среде. Сорбционная ёмкость $\hat{\omega}_m$ и характеристика $\hat{t}_{0.5}$ находились по сорбционным кривым и сравнивались с расчетными значениями ω_m и $t_{0.5}$. Данные экспериментальных значений показателя глубины деградации a указаны на 150 сутки экспонирования в растворе серной кислоты, а расчётные значения показателя a вычислены при $k(\xi) = 0,4$.

Таблица 4.11 – Экспериментальные значения показателей химического сопротивления ($\omega_m, k_{x.c.}, D_m, t_{0.5}, a$) цементных композитов действии 2% водных растворов H_2SO_4

№ состава	Технология	Наполнитель	Содержание наполнителя, % от массы цемента	В/Ц	$R_{сж}(0)$, МПа	$\frac{R_{сж}(90)}{R_{сж}(0)}$	$\frac{\hat{\omega}_m, \%}{\omega_m, \%}$	$\frac{\hat{t}_{0.5}, час}{t_{0.5}, час}$	$\frac{a, мм}{\hat{a}, мм}$ (150 сут)	$D_m'' \cdot 10^{-6}$, $M^2/час$ $k_c = 0,17$	$D_m' \cdot 10^{-6}$, $M^2/час$ $k(\xi) = 0,4$
1	традиционная	–	–	0,35	40	0,62	$\frac{12,0}{14,0}$	$\frac{11,0}{13,0}$	$\frac{10,5}{10,9}$	0,21	0,19
2	традиционная	микрокремнезём	10	0,45	44	0,80	$\frac{11,0}{14,0}$	$\frac{13,0}{17,4}$	$\frac{8,5}{9,6}$	0,16	0,125
3	интенсивная	микрокремнезём	10	0,42	47	0,91	$\frac{9,0}{14,0}$	$\frac{22,0}{26,3}$	$\frac{7,5}{7,6}$	0,1	0,09
4	традиционная	шлак	20	0,394	47	0,85	$\frac{9,0}{14,0}$	$\frac{13,0}{15,2}$	$\frac{9,5}{10,18}$	0,18	0,156
5	интенсивная	шлак	20	0,380	55	0,93	$\frac{8,0}{14,0}$	$\frac{27,0}{26,3}$	$\frac{8,5}{7,6}$	0,1	0,125
6	традиционная	маршалит	20	0,385	39	0,72	$\frac{11,0}{14,0}$	$\frac{13,0}{18,0}$	–	0,15	–
7	интенсивная	маршалит	20	0,375	44	0,82	$\frac{12,0}{14,0}$	$\frac{20,0}{18,0}$	–	0,15	–

Полученные результаты подтверждают возможность применения сорбционного метода для определения эффективного коэффициента проводимости (диффузии) агрессивной среды и дальнейшего расчёта глубины коррозионного повреждения образцов и изделий из цементных композитов.

4.4 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), и тем меньшим получается расход цемента. Тем не менее, чрезмерное количество песка приводит к падению прочности бетона. Следовательно, необходимо контролировать, чтобы содержание песка было оптимальным [53].

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 свыше 10 мм должно быть не более 0,5 % (по массе); количество зерен более 5 мм не должно превышать 10 % в природном песке, 15 % – в дробленом из отсевов, 5 % – в обогащенных песках [53]. Песок для бетона должны составлять зерна разного размера, 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 [167]. 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 [108].

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.

Проведены испытания 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 ПЦ 500-Д0-Н ОАО «Мордовцемент». Кроме того, использовано два типа добавок на основе микрокремнезёма (микрокремнезём уплотнённый МКУ-85 Челябинского металлургического комбината и комплексный модификатор бетона МБ 10-01) и два вида поликарбоксилатных гиперпластификаторов (Sika ViscoCrete 5 New ST и Sika ViscoCrete 20 HE).

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы-балочки размером 2×2×7 см. Испытания на прочность проходили через семь суток после изготовления, образцы выдерживались в стандартных условиях. Полученные в итоге испытаний данные приведены в таблицах 4.12–4.16.

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, кг/м ³	Динамический модуль упругости E_d , МПа
0	0,3	11,48	56,41	0,204	2210	31288
0,16	0,28	13,13	55,89	0,235	2290	32334
0,315	0,25	13,34	60,69	0,220	2300	34568
0,63	0,25	14,18	58,89	0,241	2283	33404
1,25	0,24	14,72	61,98	0,237	2307	34278

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, кг/м ³	Динамический модуль упругости E_d , МПа
0	0,29	10,54	59,14	0,178	2207	31735
0,16	0,26	10,27	53,39	0,192	2178	28226
0,315	0,23	12,30	57,68	0,213	2254	32671
0,63	0,23	12,17	50,64	0,240	2250	31430
1,25	0,22	14,17	66,14	0,214	2332	32678

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, кг/м ³	Динамический модуль упругости E_d , МПа
0	0,29	10,91	57,28	0,190	2244	31497
0,16	0,27	12,11	62,94	0,192	2286	32084
0,315	0,25	13,52	67,33	0,201	2332	36234
0,63	0,24	13,25	67,79	0,196	2349	32780
1,25	0,24	11,45	64,68	0,177	2338	29734

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, кг/м ³	Динамический модуль упругости E_d , МПа
0,16	0,25	10,46	56,19	0,186	2239	28410
0,315	0,25	13,24	58,07	0,228	2301	31919
0,63	0,234	13,26	53,99	0,246	2296	30971
1,25	0,25	12,33	57,47	0,215	2288	31667

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

На рисунках 4.24 и 4.25 изображены соответственно зависимости прочности на сжатие и на растяжение при изгибе от крупности мелкого заполнителя.

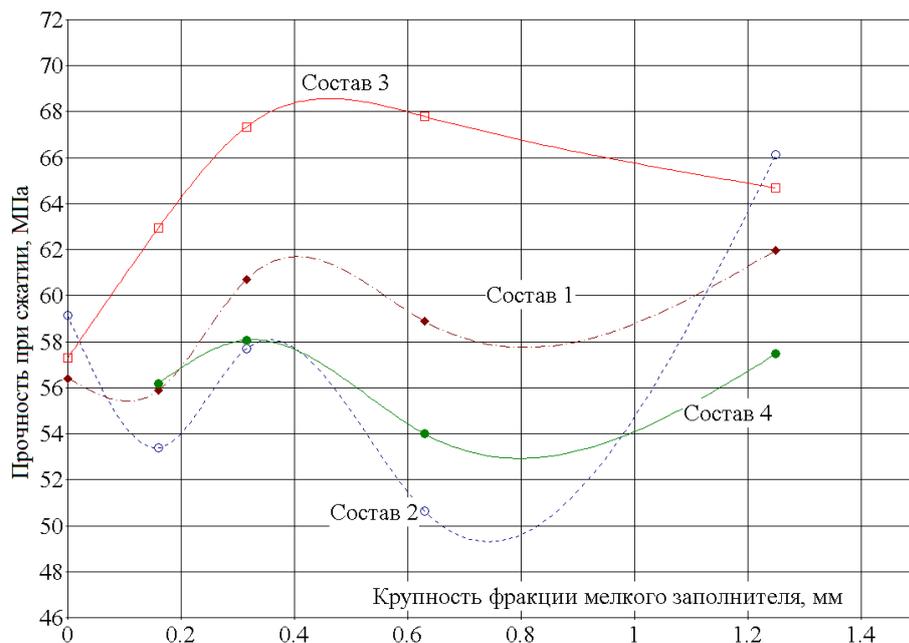


Рисунок 4.24 – График зависимости прочности на сжатие мелкозернистого бетона от крупности мелкого заполнителя

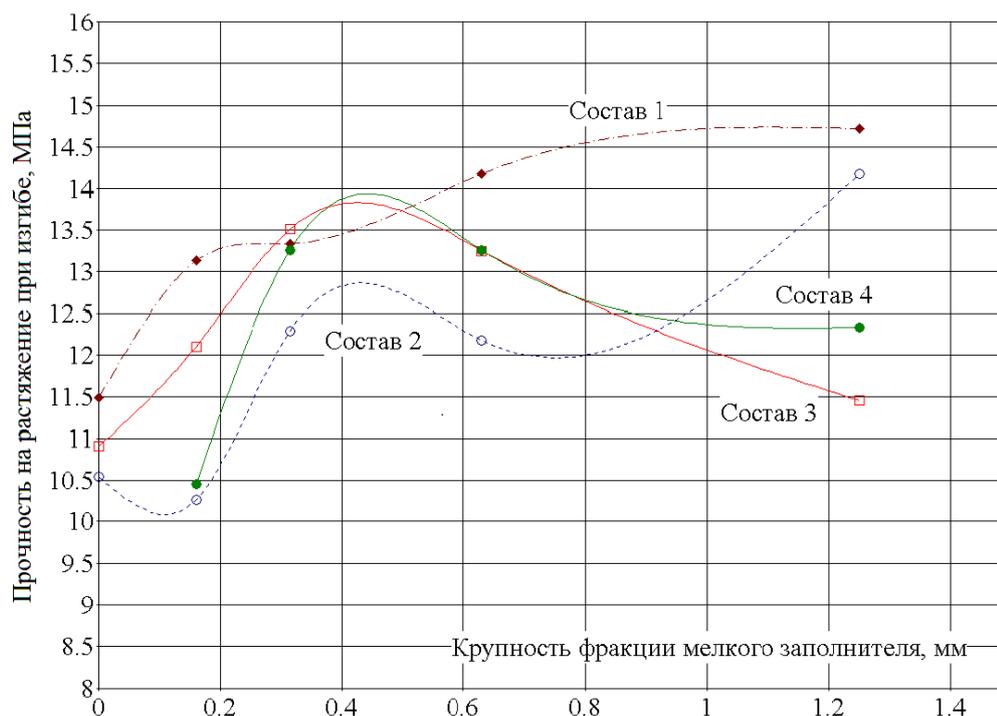


Рисунок 4.25 – График зависимости прочности на растяжение при изгибе мелкозернистого бетона от крупности мелкого заполнителя

Из вышеприведенных 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 прочности 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 рисунках 4.26–4.29 приведены графики зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для различных составов.

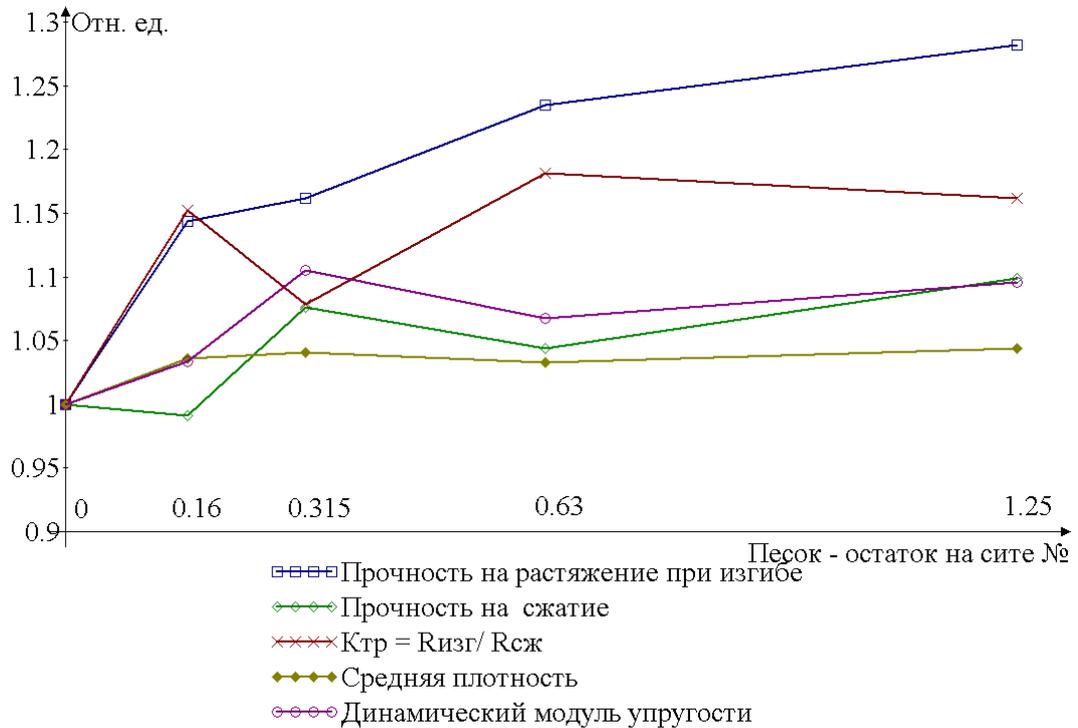


Рисунок 4.26 – График зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для состава 1

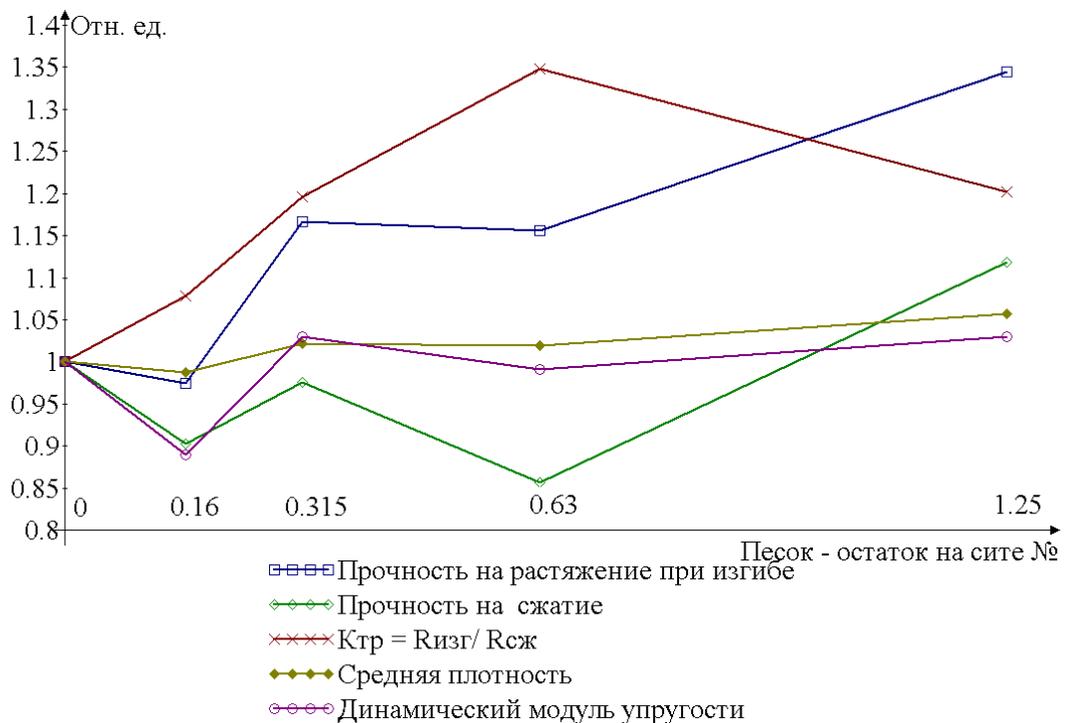


Рисунок 4.27 – График зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для состава 2

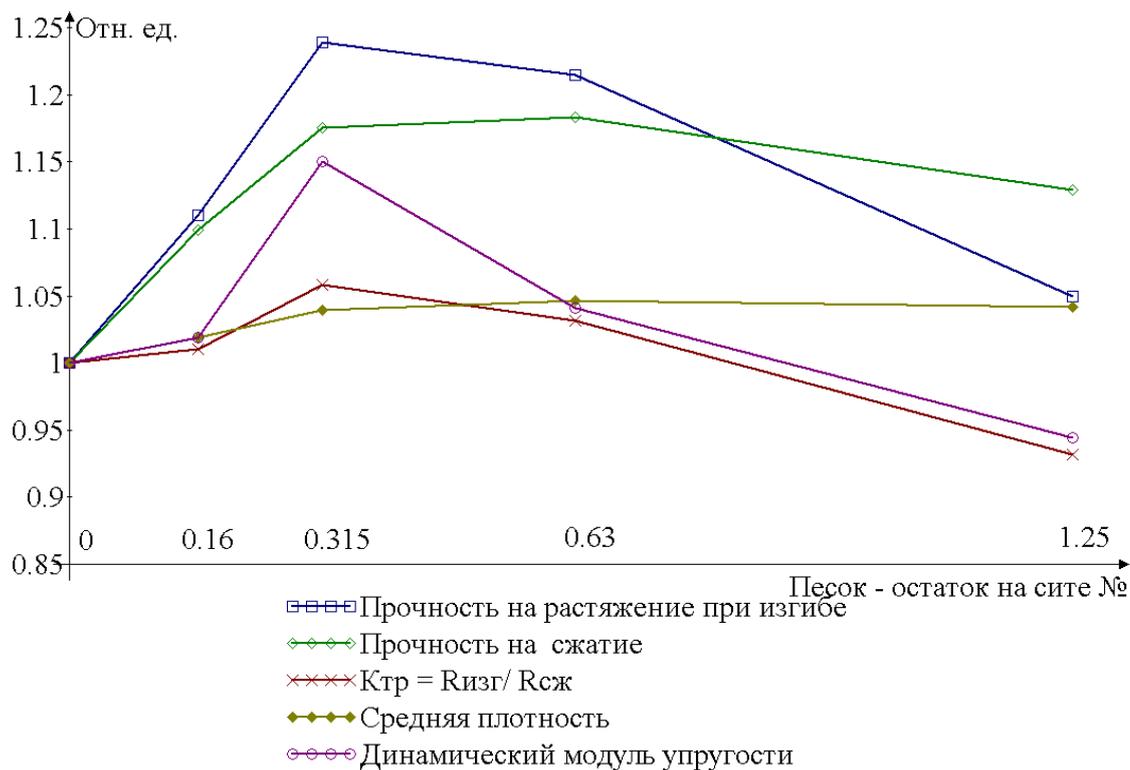


Рисунок 4.28 – График зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для состава 3

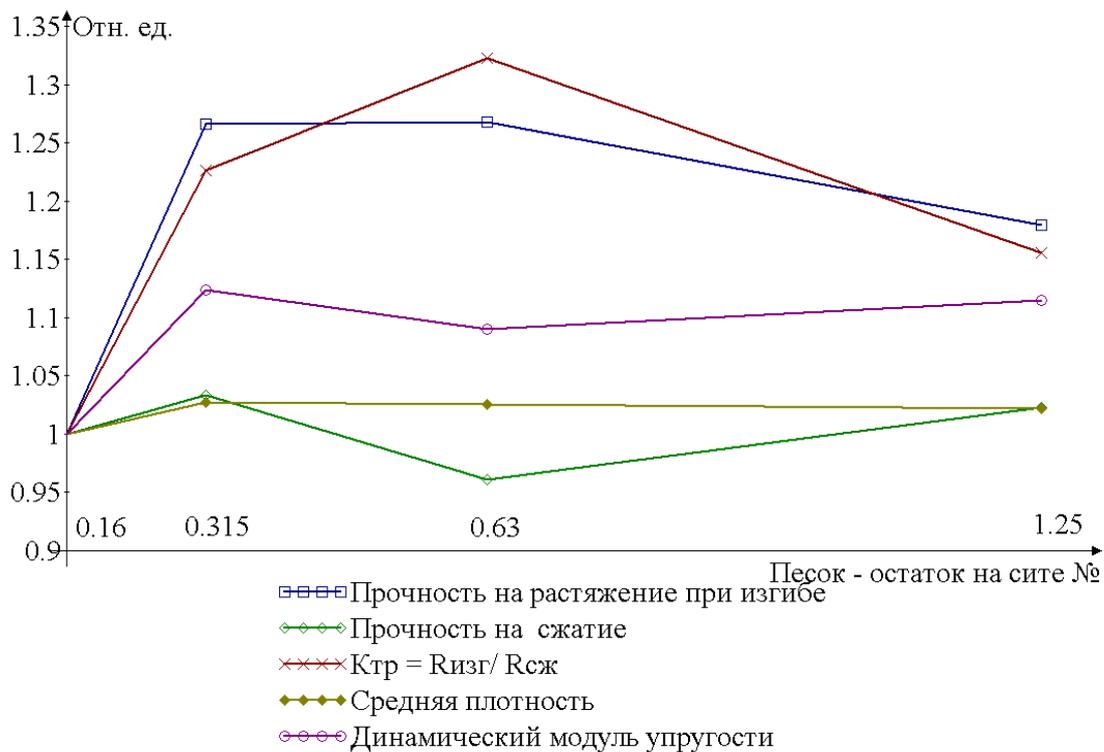


Рисунок 4.29 – График зависимости прочностных характеристик в относительных единицах от крупности мелкого заполнителя для состава 4

Результаты испытаний хорошо согласуются с аналогичными опытами, в частности, с результатами работ Р. 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 [108].

В источнике [102] при решении условия разрушения, связывающего длину трещин и приложенные нагрузки в ослабленной двоякопериодической системой разрезов упругой плоскости, получены данные (рисунки 4.30 и 4.31), свидетельствующие о возможности формирования устойчивой системы трещин и их взаимного упрочнения.

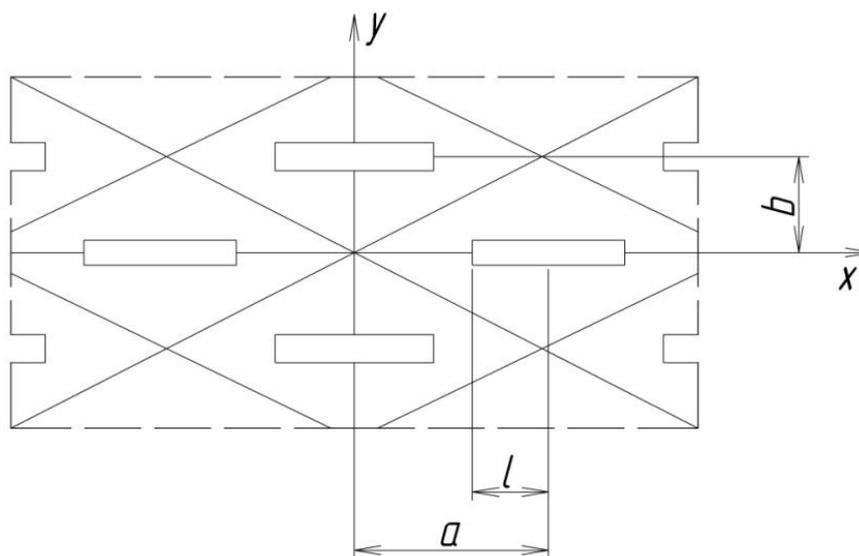


Рисунок 4.30 – Упругая область, ослабленная двоякопериодической системой разрезов [102]

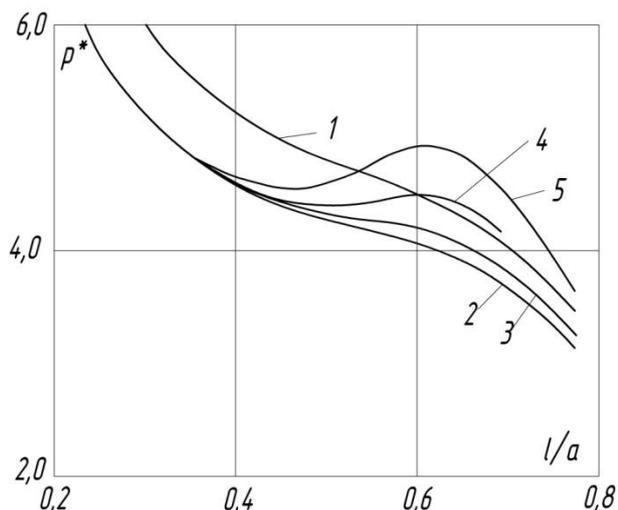


Рисунок 4.31 – Зависимость критического напряжения от длины трещин. Значения b/a равны 0,5; 0,45; 0,4; 0,35; 0,3 для линий 1, 2, 3, 4, 5 соответственно [102]

Следовательно, дефекты, формируемые заполнителем и поровым пространством, могут вступать в синергетическое взаимодействие и позитивно влиять на прочность.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Выявлено, что химическая активация цементных композиций путём введения в состав поликарбоксилатных пластификаторов и оксида кремния позволяет достигнуть прочности на сжатие свыше 100 МПа на седьмые сутки твердения. При оптимизации составов цементных композиций для высокопрочных бетонов наибольшую прочность при сжатии показал состав с содержанием МКУ-85 – 10 % и пластификатора Sika ViscoCrete 20 HE – 1 %, взятых от массы цемента.

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 композитах обеспечивает более оптимальные показатели химического сопротивления, чем использование добавки Пластанол-7. Анализ проделанной работы свидетельствует о том, что в результате воздействия агрессивных сред, содержащие ионы хлора, на цементные композиты развиваются процессы

выщелачивания и кольматации. Экспериментально показано, что включением в состав образцов цементных композитов пластифицирующих добавок и тонкодисперсных минеральных наполнителей, содержащих диоксид кремния, можно замедлить процесс коррозии и повысить химическое сопротивление и прочность цементных композитов.

3. Предложено выделять в процессе сульфатной коррозии бетона три этапа: сорбционный, который проявляется в снижении поверхностной энергии и прочности бетона при контакте с агрессивной средой; кольматационный – накопление продуктов взаимодействия; этап разрушения структуры бетона. Анализ экспериментальных значений коэффициента химического сопротивления, сорбционной ёмкости, показателя скорости кинетического процесса $t_{0.5}$ (времени полураспада) характеризует составы с содержанием шлака и микрокремнезёма как более стойкие к коррозии в 2% растворе H_2SO_4 , чем составы без наполнителя и с маршалитом.

4. Предложена методика определения коэффициента диффузии агрессивной среды в цементных композитах через показатель сорбционной ёмкости. Подтверждена экспериментальная возможность применения сорбционного метода для определения эффективного коэффициента проводимости (диффузии) агрессивной среды и расчёта глубины коррозионного повреждения изделий из цементных композитов, подвергающихся воздействию водных растворов, содержащих ионы хлора и сульфат-ионы.

5. Установлено, что зависимость прочности мелкозернистого бетона от крупности зёрен мелкого заполнителя 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 прочность.

5 ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Магнитная активация вяжущего дает возможность путём воздействия на процесс формирования нано- и микроструктур цементного камня повысить прочностные характеристики материала, понизить его пористость. Однако для внедрения магнитной активации в технологию создания изделий и конструкций из бетона и железобетона, необходимо выявить наиболее оптимальные режимы активации для вяжущего, а также для каждого типа наполнителей, учитывая объем и форму изделия, установить необходимые технические характеристики магнитоотрицательных преобразователей, детерминировать магниточувствительность используемых при изготовлении бетонов наполнителей.

Развитие технологий сопровождается появлением новых возможностей воздействия на процесс формирования структур и свойств материалов, возникают реальные возможности целенаправленного управления процессами структурообразования и свойствами цементных композитов, которые представляют собой сложную иерархическую систему.

5.1 Влияние напряженности магнитного поля на время схватывания цементных композитов

Для создания магнитного поля используются различные способы, выбор которых определяется возможностью создания требуемой напряжённости и однородности поля, объёмом рабочего пространства, установки и воспроизводимостью условий эксперимента.

Основной целью исследования влияния магнитного поля на свойства и деградацию композитных материалов является изучение закономерностей влияния различных параметров технологических режимов, контролируемых в

ходе эксперимента, на процессы формирования и деградации структуры, изменения прочности и дефектности цементных композитов. Применение 3D-технологий в строительстве выдвигает на первый план проблему регулирования процесса твердения с целью сокращения сроков схватывания цементных композитов. Экспериментальные исследования проводились на композитах, для изготовления которых применялись наполнители с повышенной магнитной чувствительностью – дисперсные порошки на основе пиритных огарков.

Экспериментальное определение времени до начала и конца схватывания цементных композитов (цемент ПЦ 400-Д0 ОАО «Мордовцемент») с содержанием наполнителя в виде пиритных огарков показало смещение минимальных сроков схватывания в сторону уменьшения с увеличением напряжённости магнитного поля внутри катушки. Так, активация смеси магнитным полем напряжённостью 15915,5 А/м (200 Э) позволила добиться уменьшения времени до начала схватывания на 30–48 %, конца схватывания – на 26–39 % для композитов с различной степенью наполненности пиритными огарками. Результаты изменения сроков схватывания цементных композитов от напряжённости магнитного поля приведены в таблице 5.1 и на рисунке 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты изменения сроков схватывания от напряженности магнитного поля

№ состава	Напряжённость, А/м (Э)	Начало схватывания, часов	Конец схватывания, часов
1	2	3	4
Состав 1	0	6,25	7,35
	7957,75 (100)	5,10	6,10
	15915,5 (200)	4,40	5,45
Состав 2	0	6,10	7,15
	7957,75 (100)	5,30	6,10
	15915,5 (200)	4,00	4,50
Состав 3	0	6,00	7,15
	7957,75 (100)	5,40	6,25
	15915,5 (200)	3,10	4,40

Состав 1 – В/Ц = 0,35; пиритные огарки – 5 % от массы цемента;
состав 2 – В/Ц = 0,35; пиритные огарки – 10 % от массы цемента;

состав 3 – В/Ц = 0,35; пиритные огарки – 20 % от массы цемента.

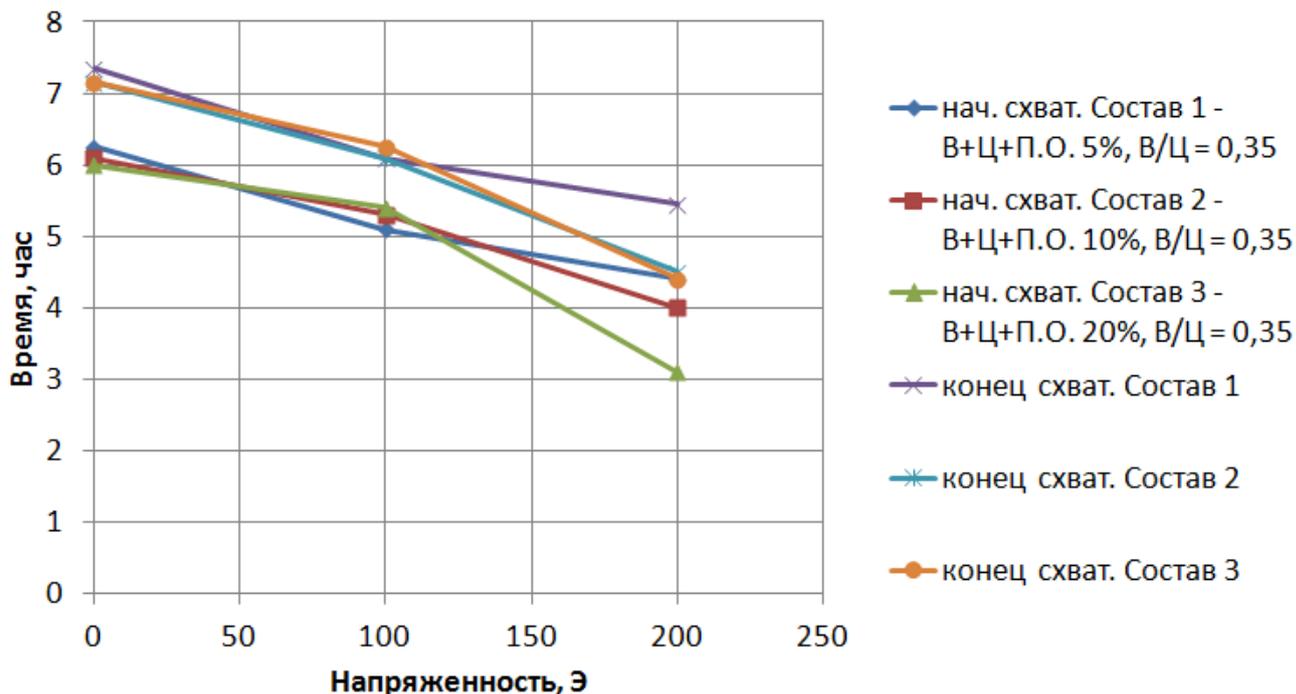


Рисунок 5.1 – Зависимость сроков схватывания цементных композитов от напряженности магнитного поля

Из анализа графиков на рисунке 5.1 можно сделать вывод о линейной зависимости сроков схватывания от напряжённости магнитного поля.

5.2 Влияние технологических режимов магнитной активации на прочностные показатели цементных композитов

Для изучения влияния магнитной активации на прочность цементных композитов были изготовлены образцы-призмы размером 20×20×70 мм с различной степенью наполнения пиритными огарками [125]. После изготовления образцы твердели в магнитной камере с различной напряжённостью (7957,75 А/м (100 Э) и 15915,5 А/м (200 Э)); во втором случае сначала в магнитной и затем в пропарочной камере; в третьем случае – образцы выдерживались восемь часов в пропарочной камере при температуре (80±2) °С.

Образцы после твердения по одному из трёх способов выдерживались 28 суток при температуре (20–22) °С на воздухе и затем испытывались с целью

определения предела прочности на сжатие и на растяжение при изгибе. Результаты испытаний приведены в таблицах 5.2, 5.3.

Таблица 5.2 – Зависимость предела прочности на сжатие и на растяжение при изгибе наполненных цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и режима твердения при напряжённости магнитного поля 7957,75 А/м (100 Э)

Режим твердения (активации)	Предел прочности на сжатие/растяжение при изгибе, МПа	
	Количество наполнителя (пиритные огарки), % от массы цемента	
	5	20
В магнитной камере (напряжённость 7957,75 А/м (100 Э))	54,2/6,5	62,5/7,3
В магнитной и пропарочной камере (напряжённость 7957,75 А/м (100Э))	45,1/10,1	48,1/13,8
В пропарочной камере	53,5/13,9	44,3/13,9

Таблица 5.3 – Зависимость предела прочности на сжатие и на растяжение при изгибе наполненных цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и режима твердения при напряжённости магнитного поля 15915,5 А/м (200 Э)

Режим твердения (активации)	Предел прочности на сжатие/растяжение при изгибе, МПа		
	Количество наполнителя (пиритные огарки), % от массы цемента		
	5	10	20
В магнитной камере (напряжённость 15915,5 А/м (200 Э))	67,0/5,5	61,6/11,1	48,4/5,6
В магнитной и пропарочной камере (напряжённость 15915,5 А/м (200 Э))	53,9/12,5	57,5/13,7	51,1/16,4
В пропарочной камере	53,5/13,9	48,1/12,7	44,3/13,9

Анализ результатов испытаний показывает, что при активации составов в магнитной камере с напряжённостью 7957,75 А/м (100 Э) в течение восьми часов с увеличением количества наполнителя до 20 % от массы цемента происходит увеличение прочности на сжатие на 41 % по сравнению с традиционной технологией. Активация в магнитной камере с той же напряжённостью и длительностью активации и затем выдержка в пропарочной камере повышает прочность на сжатие на 8 %. Предел прочности на растяжение при изгибе цементных композитов при твердении в условиях действия магнитного поля с напряжённостью 7957,75 А/м (100 Э) снижается, но с увеличением наполнения пиритными огарками незначительно (на 12 %) повышается. Однако, если твердение происходит в магнитной и пропарочной камерах, то прочность на растяжение при изгибе можно значительно (почти в два раза) повысить. Наибольшее значение прочности на сжатие (62,5 МПа) имеют образцы из наполненных цементных композитов с содержанием пиритных огарков 20 % от массы цемента при твердении в магнитном поле напряжённостью 7957,75 А/м (100 Э).

При твердении в магнитной камере с напряжённостью 15915,5 А/м (200 Э) прочность наполненных цементных композитов на сжатие повышается до 67,0 МПа на 25 % по сравнению с традиционной технологией при добавлении 5 % пиритных огарков. Дальнейшее повышение содержания наполнителя сопровождается снижением прочности на сжатие у образцов, твердевших в пульсирующем магнитном поле напряжённостью 15915,5 А/м (200 Э). Прочность на растяжение при изгибе при этом же способе активации повышается до 11,1 МПа 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% содержанием наполнителя (57,5 МПа). Предел прочности на растяжение при изгибе при таком режиме активации повышается до 13,7 МПа при содержании наполнителя 10 % от массы цемента и до 16,4 МПа при 20 % наполнения.

При напряжённости магнитного поля 15915,5 А/м (200 Э) наибольшее значение прочности на сжатие (67,0 МПа) получено для составов с 5% содержанием наполнителя, а наибольшее значение прочности на растяжение при изгибе (16,4 МПа) – для составов с 20% наполнением, твердевших в магнитной и пропарочной камере.

Установлено, что влияние напряжённости магнитного поля (7957,75 А/м (100 Э) и 15915,5 А/м (200 Э)) на прочность цементных композитов зависит от содержания наполнителя. Если при активации цементных композитов магнитным полем напряжённостью 7957,75 А/м (100 Э) в течение восьми часов максимальная прочность на сжатие достигается при содержании в композите наполнителя 20 %, то при напряжённости магнитного поля 15915,5 А/м (200 Э) максимальная прочность на сжатие получена у составов с добавлением 5 % пиритных огарков.

5.3 Исследование влияния напряженности магнитного поля на динамический модуль упругости

Основной характеристикой деформационных свойств является модуль упругости, который можно определить по скорости распространения ультразвуковых волн в изделии или образце исследуемого композита.

Экспериментально исследовалось влияние напряжённости магнитного поля и количества наполнителя на динамический модуль упругости цементных композитов [125]. Образцы испытывались через сутки после выдерживания в камерах (магнитной и пропарочной) в течение восьми часов (рисунки 5.2 и 5.3). Установлено, что при твердении образцов в магнитной камере с напряжённостью 7957,75 А/м (100 Э) и пропарочной камере, а также при твердении в магнитной, затем в пропарочной камере происходит снижение динамического модуля упругости у образцов, содержащих 5 и 10 % наполнителя, при 20 % содержания наполнителя динамический модуль упругости увеличивается.

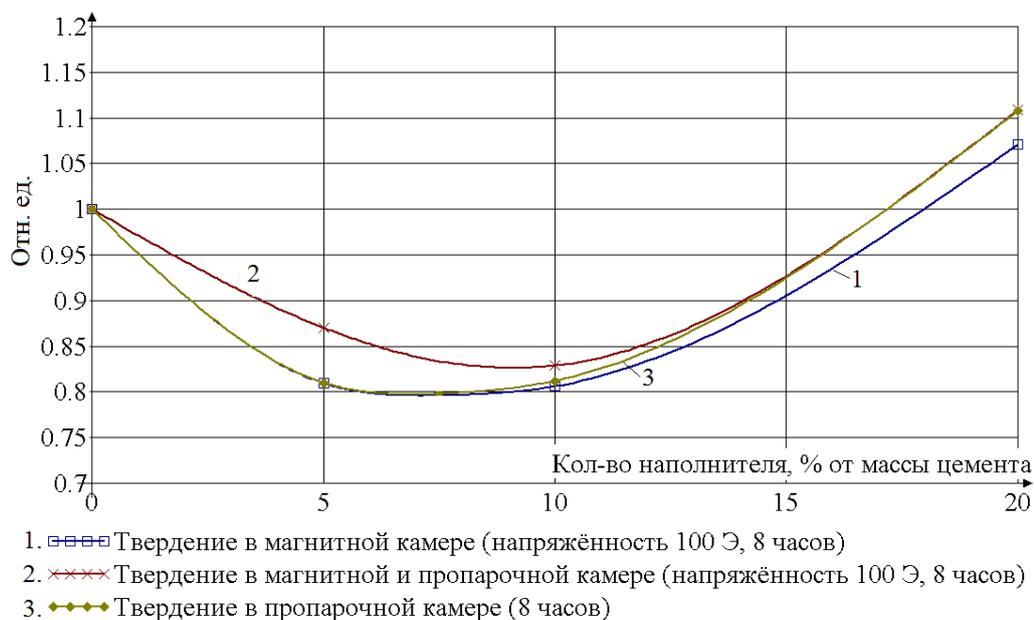


Рисунок 5.2 – График зависимости динамического модуля упругости цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и режима твердения при напряжённости магнитного поля 7957,75 А/м (100 Э)

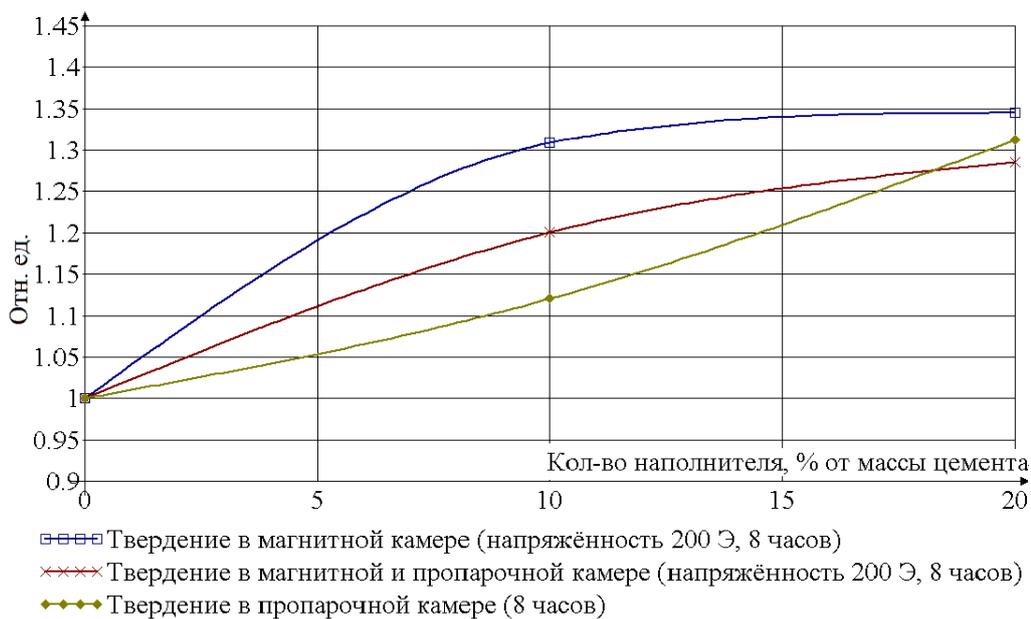


Рисунок 5.3 – График зависимости динамического модуля упругости цементных композитов (цемент+вода+пиритные огарки) от количества наполнителя (пиритных огарков) и режима твердения при напряжённости магнитного поля 15915,5 А/м (200 Э)

При напряжённости магнитного поля 15915,5 А/м (200 Э) также происходит рост динамического модуля упругости цементных композитов при

повышении содержания наполнителя до 20 %, причём с 20% содержанием наполнителя с увеличением напряжённости магнитного поля с 7957,75 А/м (100 Э) до 15915,5 А/м (200 Э) происходит увеличение динамического модуля упругости на 18 %.

Экспериментальными исследованиями по определению зависимости динамического модуля упругости от количества наполнителя и длительности твердения образцов (рисунок 5.4) установлено, что наиболее оптимальным является 5% наполнение цементных композитов. Модуль упругости на 28 суток достигает максимальной величины 16461 МПа. Высокое значение модуля упругости на 28 суток свидетельствует о формировании однородной структуры. Повышение модуля упругости с увеличением степени наполнения после одних суток твердения свидетельствует о том, что процесс структурообразования находится на начальной стадии, и величина модуля упругости адекватна (по правилу смесей) относительному содержанию компонентов ($E = \sum E_i \gamma_i$). Из анализа графиков на рисунке 5.4 следует, что для составов цементных композитов с содержанием наполнителя 10 и 20 % от массы цемента нарастание динамического модуля упругости во времени имеет зависимость близкую к логарифмической, а для составов без наполнения и с 5% наполнением пиритными огарками зависимость имеет почти линейный характер.

Железобетонные конструкции промышленных зданий могут эксплуатироваться в условиях совместного действия магнитных полей и агрессивных сред. Поэтому были проведены исследования по выявлению закономерностей совместного влияния водных растворов серной кислоты разной концентрации и магнитных полей на свойства цементных композитов. Напряжённость магнитного поля в процессе эксперимента составляла 15915,5 А/м (200 Э).

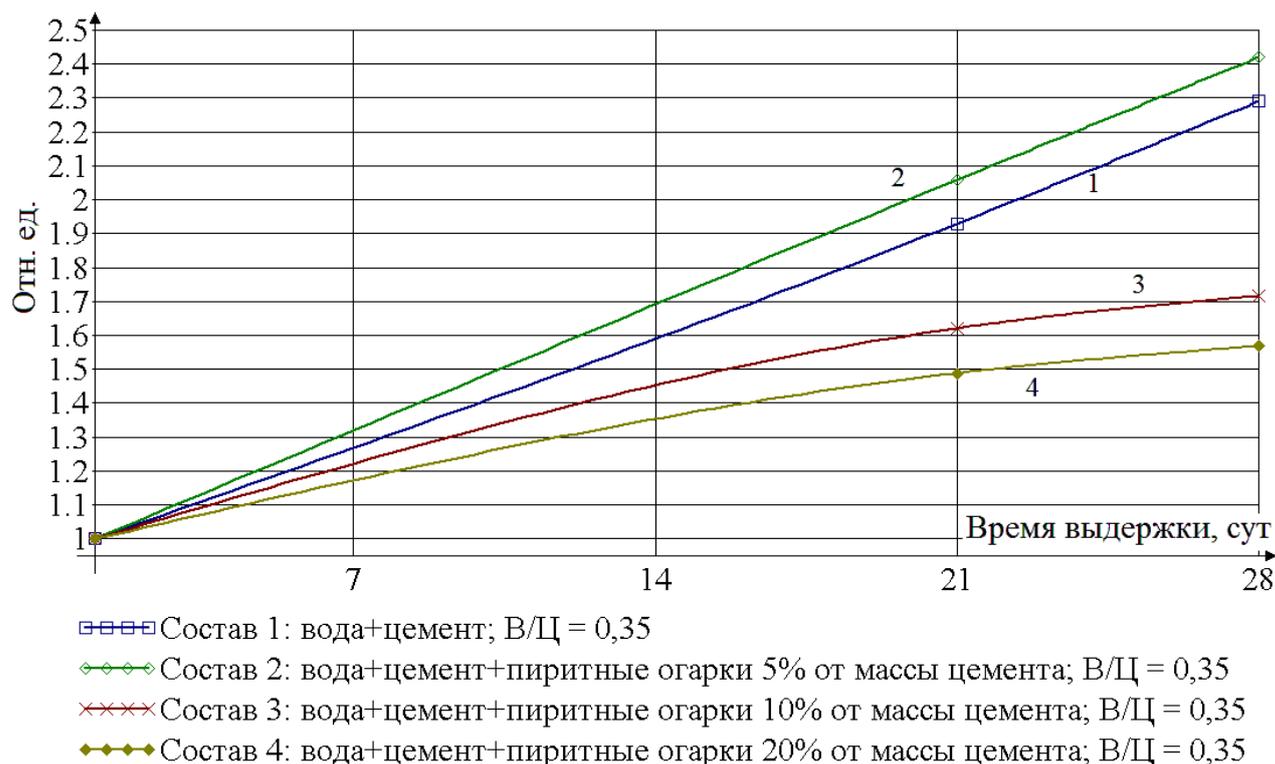


Рисунок 5.4 – График изменения динамического модуля упругости цементных композитов при активации в магнитной камере напряжённостью 15915,5 А/м (200 Э) в течение восьми часов

Анализ экспериментальных данных по влиянию совместного действия кислотных сред и магнитных полей на цементные композиты (таблицы 5.4, 5.5, рисунки 5.5, 5.6) показал, что при экспонировании образцов в 2% растворе серной кислоты в течение 48 часов прочность на сжатие снизилась на 9 %, прочность на растяжение при изгибе повысилась на 37 %. При экспонировании составов в воде и 4% серной кислоте в течение трёх часов происходит рост прочности на сжатие на 27 и 23 % соответственно. При 48 часах выдержки в воде прочность на сжатие увеличилась на 14 %, в 4% растворе серной кислоты она уменьшилась на 21 %.

Таблица 5.4 – Изменение предела прочности на растяжение при изгибе цементных композитов от времени выдержки в агрессивной среде

Условия экспонирования	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 15915,5 А/м (200 Э)	9,55	11,52	13,34
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 2 % и магнитная камера напряженностью 15915,5 А/м (200 Э)	9,55	10,15	13,05

Таблица 5.5 – Изменение предела прочности на сжатие цементных композитов (вода+цемент) от времени выдержки в агрессивной среде

Условия экспонирования	Предел прочности на сжатие, МПа				
	Время выдержки, час				
	0	3	7	14	48
Экспонирование в H ₂ O	49,2	53,3	55,2	56,2	57,0
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 4 % и магнитная камера напряженностью 15915,5 А/м (200 Э)	49,2	60,3	46,8	42,0	38,7
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 2 % и магнитная камера напряженностью 15915,5 А/м (200 Э)	49,2	46,7	46,1	45,7	45,6

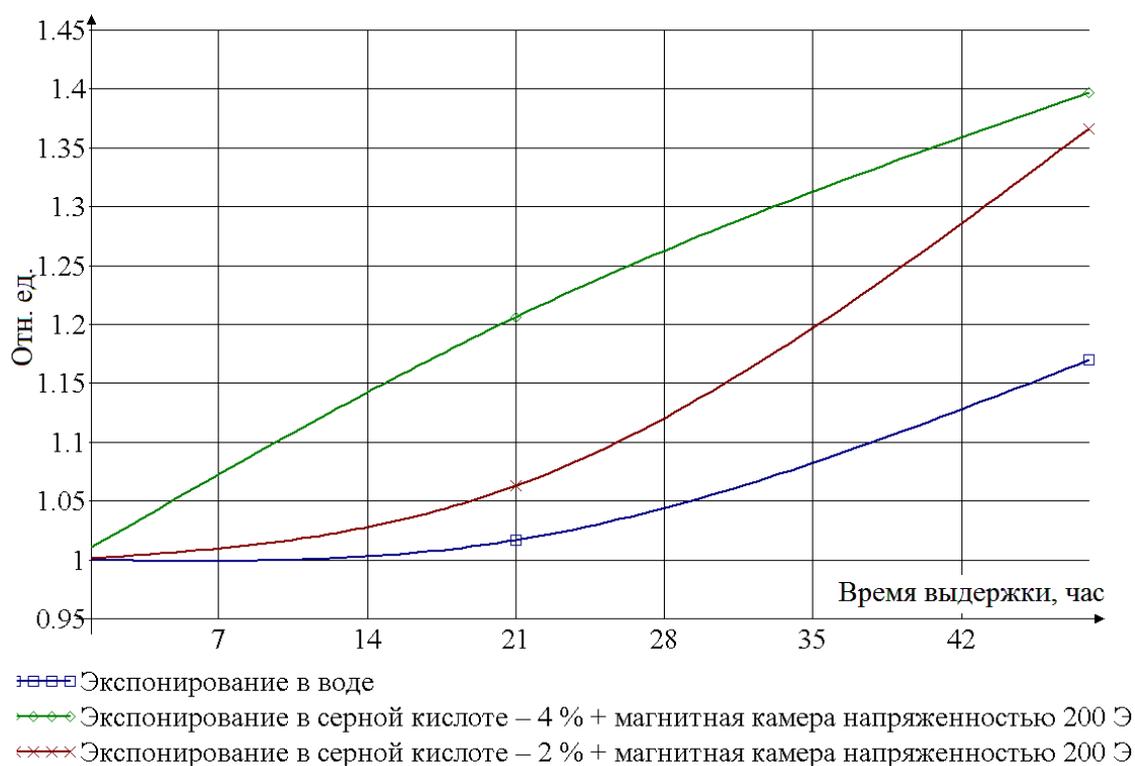


Рисунок 5.5 – График зависимости предела прочности на растяжение при изгибе цементных композитов от времени выдержки в агрессивной среде

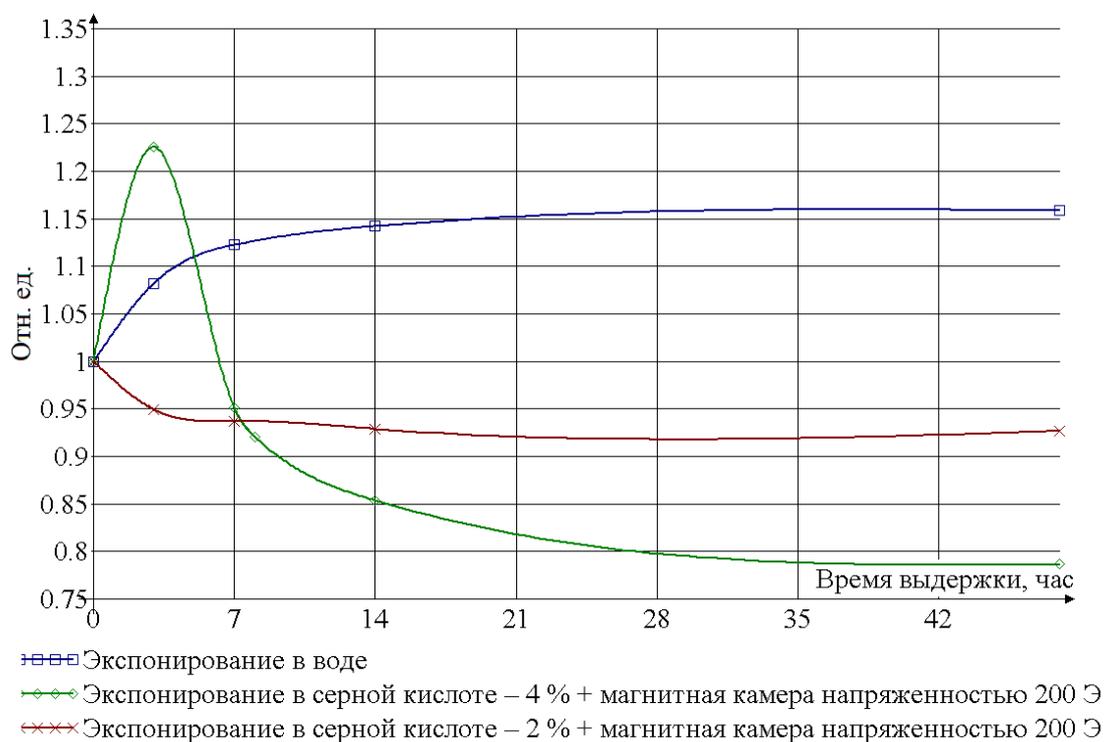


Рисунок 5.6 – График зависимости предела прочности на сжатие цементных композитов (вода+цемент) от времени выдержки в агрессивной среде

Прочность на растяжение при изгибе увеличивается на всём протяжении экспонирования (48 часов), что можно объяснить проявлением кольматационного эффекта.

Динамический модуль упругости при экспонировании образцов в течение 48 часов в воде повышается на 15 %; в 4% растворе H_2SO_4 – на 7 %; в 2% растворе H_2SO_4 – на 11 % (таблица 5.6, рисунок 5.7). Это явление объясняется сорбцией влаги в объём образца, что приводит к увеличению скорости прохождения ультразвука.

Таблица 5.6 – Изменение динамического модуля упругости цементных композитов (вода+цемент) во времени

Условия экспонирования	Динамический модуль упругости, МПа						
	Время выдержки, час						
	0	8	16	24	32	40	48
Экспонирование в H_2O	12080	12603	13008	13341	13615	13802	13905
Экспонирование в H_2SO_4 – 4 % и магнитная камера (напряжённость 15915,5 А/м (200 Э))	12080	12370	12471	12652	12763	12846	12952
Экспонирование в H_2SO_4 – 2 % и магнитная камера (напряжённость 15915,5 А/м (200 Э))	12080	12301	12632	12920	13205	13281	13370

Прочность на сжатие композитов с содержанием 10 % от массы цемента пиритных огарков при выдержке в воде в течение 48 часов повышается на 20 %, При совместном действии магнитного поля и 4 и 2% растворов серной кислоты прочность на сжатие уменьшается соответственно на 33 и 12 % (таблица 5.7, рисунок 5.8).

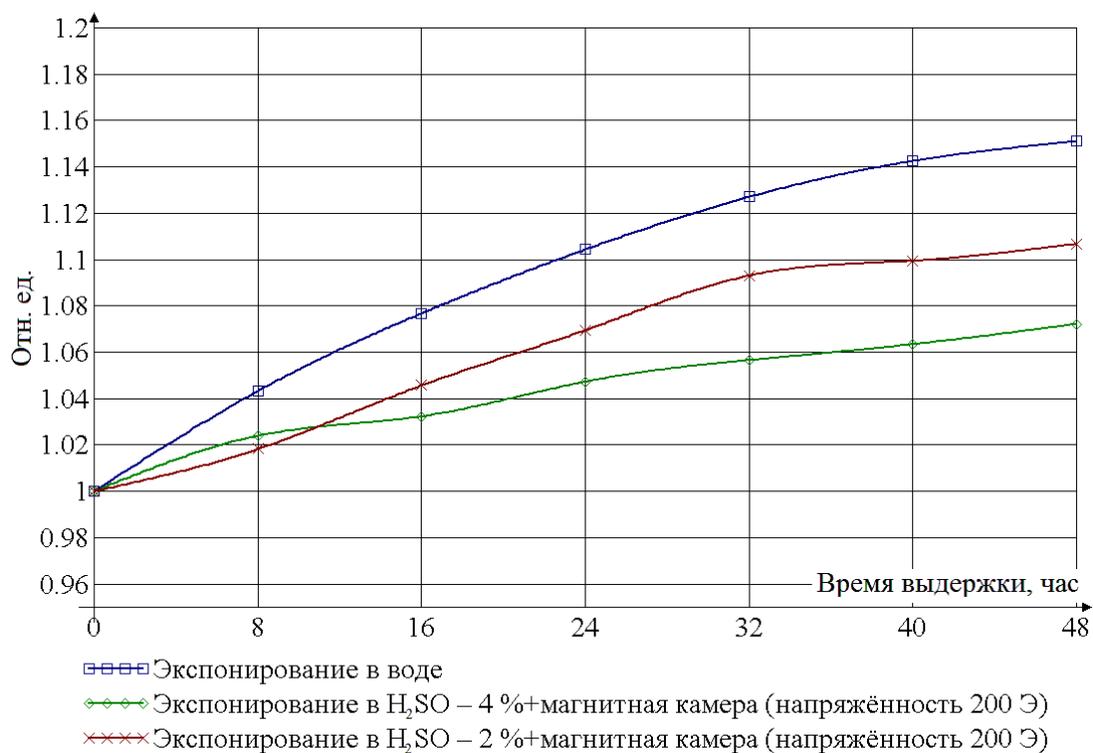


Рисунок 5.7 – График зависимости динамического модуля упругости цементных композитов (вода+цемент) от времени выдержки в агрессивной среде

Таблица 5.7 – Изменение предела прочности на сжатие цементных композитов (вода+цемент+пиритные огарки 10 % от массы цемента) от времени выдержки в агрессивной среде

Условия экспонирования	Предел прочности на сжатие, МПа					
	Время выдержки, час					
	0	3	7	14	28	48
Экспонирование в H ₂ O	54,6	59,6	62,2	64,1	65,3	65,8
Экспонирование в H ₂ SO ₄ – 4 % и магнитная камера напряженностью 15915,5 А/м (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 15915,5 А/м (200 Э)	54,6	61,4	49,2	56,8	51,3	47,9

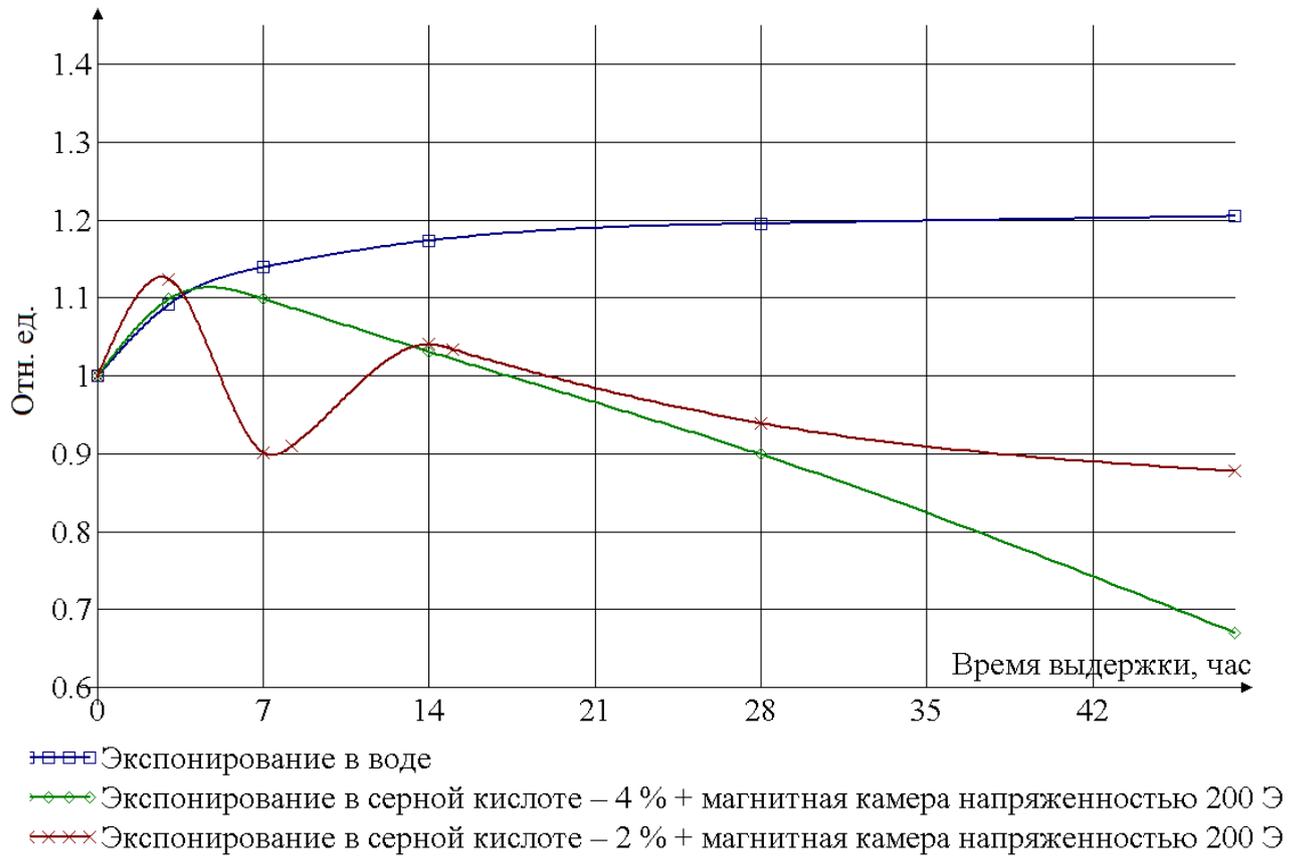


Рисунок 5.8 – График зависимости предела прочности на сжатие цементных композитов (вода+цемент+пиритные огарки 10 % от массы цемента) от времени выдержки в агрессивной среде

Динамический модуль упругости цементных композитов без наполнителя при совместном действии воды и магнитного поля (15915,5 А/м (200 Э)) в течение 48 часов понижается на 5 % (таблица 5.8, рисунок 5.9).

Таблица 5.8 – Изменение во времени динамического модуля упругости цементных композитов при совместном действии воды и магнитного поля

Состав и условия экспонирования	Динамический модуль упругости, МПа						
	Время выдержки, час						
	0	8	16	24	32	40	48
Экспонирование в H ₂ O и в магнитной камере напряжённостью 15915,5 А/м (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 15915,5 А/м (200 Э) (состав вода+цемент+пиритные огарки 10 % от массы цемента)	12782	13122	13332	13591	13860	14165	14213

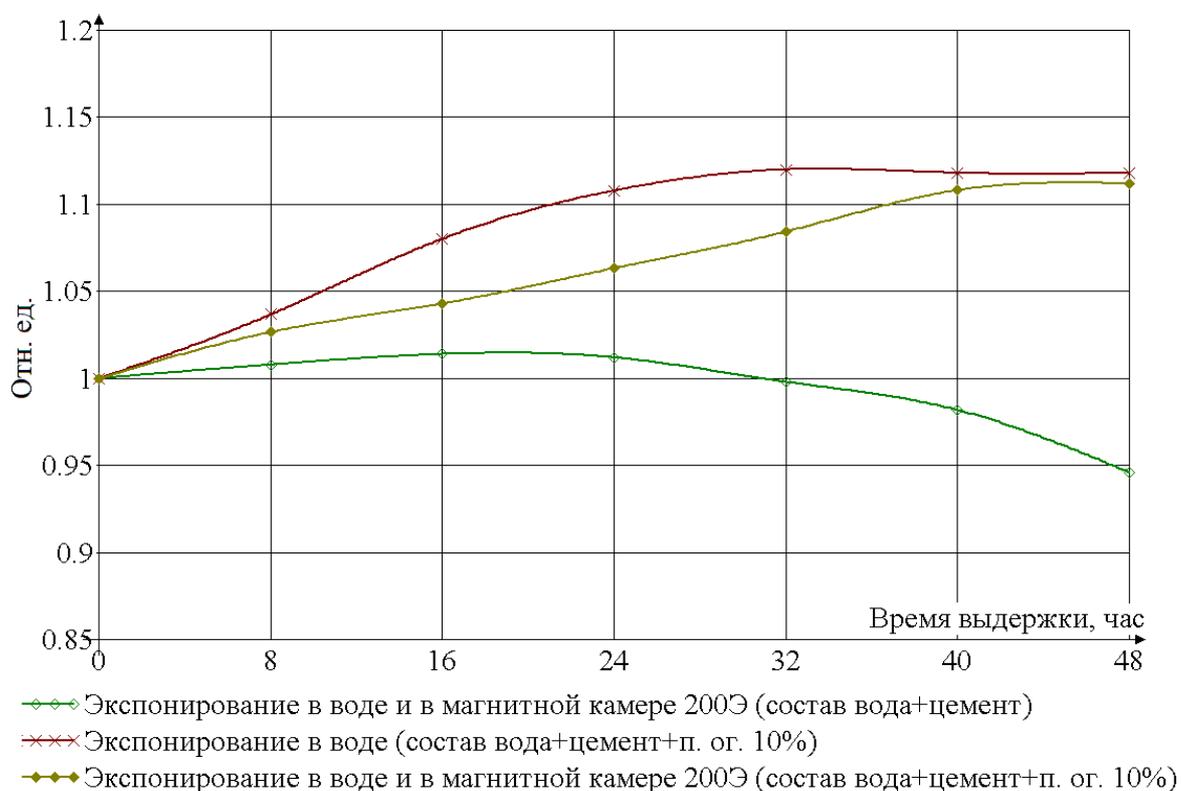


Рисунок 5.9 – График зависимости динамического модуля упругости цементных композитов от времени выдержки в агрессивной среде

Таким образом, совместное действие водного раствора серной кислоты и магнитного поля интенсифицирует процесс деградации наполненных цементных композитов.

5.4 Технико-экономическая оценка применения добавок микрокремнезёма из диатомита Атемарского месторождения и пиритных огарков для наполнения цементных композитов

Республика Мордовия обладает богатыми залежами диатомита, а Атемарское месторождение – одно из крупнейших в России. Запасы Атемарского месторождения диатомита составляют около 6 600 000 м³, поэтому использование этого местного сырья в Мордовии является рациональным для нужд народного хозяйства и строительства в частности.

Для установления экономической эффективности использования микрокремнезёма, полученного из диатомита Атемарского месторождения, произведём сравнительный расчёт стоимости 1 м³ цементных композитов, содержащих в составе микрокремнезём различных модификаций. Расчёт стоимости компонентов для приготовления 1 м³ состава смеси цементных композитов, включающей в состав микрокремнезём из диатомита Атемарского месторождения, МКУ-85 и БС-100 приведён в таблице 5.9.

Как показывают результаты расчётов, использование при изготовлении 1 м³ цементного композита в качестве активной минеральной добавки микрокремнезёма, полученного из диатомита Атемарского месторождения (состав 1), позволяет сэкономить 479 руб (4 %) по сравнению с добавкой МКУ-85 (состав 3). Сокращение затрат на сырьё относительно цементного композита с белой сажей БС-100 (состав 2) составило 726 рублей (6 %). При применении МКУ-85 значительное повышение прочности (свыше 100 МПа на седьмые сутки твердения) ведёт существенному удорожанию материала цементного композита (на 3681 руб) за счёт увеличения дозировки дорогостоящего гиперпластификатора. Таким образом, полученный золь-

методом из диатомита Атемарского месторождения порошок микрокремнезёма экономически целесообразно использовать как активную добавку к сухим строительным смесям и цементным композитам.

Таблица 5.9 – Расчёт стоимости компонентов для приготовления 1 м³ смеси различных составов цементных композитов

№ состава	Наименование компонента состава	Расход компонента состава на 1 м ³ , кг	Стоимость единицы компонента	Стоимость компонента для приготовления 1 м ³ смеси, руб
1	Цемент	1566,2	5600 руб/т	8771
	Вода	391,5	24,2 руб/м ³	9
	МК из диатомита Атемарского месторождения	62,6	7000 руб/т	438
	Sika ViscoCrete 20 HE	15,7	150 руб/кг	2355
	Итого: 11573 руб			
2	Цемент	1627,3	5600 руб/т	9113
	Вода	390,6	24,2 руб/м ³	9
	БС-100	48,8	70000 руб/т	732
	Sika ViscoCrete 20 HE	16,3	150 руб/кг	2445
	Итого: 12299 руб			
3	Цемент	1563,2	5600 руб/т	8754
	Вода	375,2	24,2 руб/м ³	9
	МКУ-85	156,3	15000 руб/т	2345
	Sika ViscoCrete 25 RU	6,3	150 руб/кг	945
	Итого: 12052 руб			
4	Цемент	1773,3	5600 руб/т	9 930
	Вода	354,7	24,2 руб/м ³	9
	МКУ-85	177,3	15000 руб/т	2660
	Sika ViscoCrete 20 HE	17,7	150 руб/кг	2655
	Итого: 15254 руб			

Пиритные огарки являются многотоннажными отходами химической промышленности при превращении пирита в H₂SO₄. Их стоимость с учётом

доставки в Мордовию составит примерно 1200 руб/т, что значительно ниже цены на цемент. Сравнительный расчёт стоимости приготовления 1 м³ состава смеси цементных композитов, включающей пиритные огарки и твердевшей в пульсирующем магнитном поле напряжённостью 7957,75 А/м (100 Э) в течение 8 ч и состава смеси без магниточувствительного наполнителя и активации приведён в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Сравнительный расчёт стоимости приготовления 1 м³ состава смеси цементных композитов, включающей пиритные огарки (20 % от массы цемента) и твердевшей в пульсирующем магнитном поле напряжённостью 7957,75 А/м (100 Э) в течение 8 ч (состав 1) и состава смеси без магниточувствительного наполнителя и активации (состав 2)

№ состава	Наименование статьи затрат	Норма расхода на 1 м ³	Стоимость единицы компонента	Стоимость статьи затрат для приготовления 1 м ³ смеси, руб
1	Цемент	1377,0 кг	5200 руб/т	7160
	Вода	482,0 кг	24,2 руб/м ³	12
	Пиритные огарки	275,4 кг	1200 руб/т	330
	Электроэнергия, потребляемая установкой для активации мощностью 5 кВт	40 кВт	3,51 руб/кВт·ч	140
	Итого: 7643 руб			
2	Цемент	1486,8 кг	5200 руб/т	7731
	Вода	520,4 кг	24,2 руб/м ³	13
	Итого: 7744 руб			

Таким образом, введение в цементные композиты магниточувствительного наполнителя (пиритных огарков) в количестве 20 % от массы цемента и активация процесса твердения магнитным полем напряжённостью 7957,75 А/м (100 Э) в течение 8 часов позволяют экономить 101 руб на 1 м³ смеси.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Действие магнитного поля приводит к уменьшению сроков схватывания цементных композитов: активация магнитным полем напряжённостью 15915,5 А/м (200 Э) позволила добиться уменьшения начала схватывания на 30–48 %, конца схватывания – на 26–39 % для композитов с различной степенью наполненности пиритными огарками. Увеличение количества наполнителя и напряжённости магнитного поля приводит к уменьшению сроков схватывания.

2. Введение в цементные композиты магниточувствительного наполнителя (пиритных огарков) в количестве до 20 % от массы цемента и активация процесса твердения магнитным полем напряжённостью 7957,75-15915,5 А/м (100-200 Э) в течение 8 часов позволяют экономить цемент без ухудшения прочностных характеристик.

3. Повышение однородности структуры под действием магнитного поля сопровождается увеличением предела прочности и динамического модуля упругости цементных композитов. Применение магниточувствительного наполнителя и активация процесса твердения цементных композитов магнитным полем позволяют получать цементные композиты с более однородной структурой, повышенной прочностью и экономить цемент без ухудшения конструктивных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Разработана на основе теорий прочности Гриффитса и Кулона – Навье модель разрушения цементных композитов, из анализа которой следует: разрушение структуры бетона происходит вследствие развития трещины, при этом наиболее неблагоприятной ориентацией трещины является расположение ее к направлению силовых линий под углом 90° при растяжении и 45° при сжатии; между прочностью бетона при сжатии, прочностью при растяжении и коэффициентом трения бетон о бетон существует корреляционная зависимость, вид которой определен аналитически и адекватность подтверждена экспериментальными данными; коэффициент трения бетона о бетон изменяется в пределах $0 < \gamma < 1$ и его величина коррелируется с классом бетона по прочности на сжатие прямо пропорциональной зависимостью.

2. Выявлены закономерности воздействия водных растворов, содержащих ионы хлора и сульфат-ионы, на высокопрочные цементные композиты. Установлено, что на начальном этапе коррозии заметно проявление кольматационного эффекта и как следствие временное повышение прочности, но после 28 суток взаимодействия цементных композитов с водными растворами соляной и серной кислот наблюдается разрушение структуры и падение прочности. При взаимодействии цементных композитов с раствором NaCl кольматационный эффект более продолжителен. Экспериментально установлено, что введением в состав цементных композитов пластифицирующих добавок и тонкодисперсных минеральных наполнителей, содержащих диоксид кремния, можно замедлить процесс коррозии и повысить химическое сопротивление и прочность цементных композитов. Разработаны на основе законов Гульдберга – Вааге, Фика и Ленгмюра методы определения кинетических характеристик химического сопротивления (предельная сорбционная емкость, коэффициент диффузии, коэффициент химического сопротивления). Предложена интегральная

характеристика на основе теории экстремальных экспериментов для оценки химического сопротивления цементных композитов.

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

4. Установлены морфологические характеристики частиц микрокремнезёма, полученного из диатомита Атемарского месторождения, топографические и фрактальные параметры их поверхности, объясняющие его высокую реакционную активность, что позволяет использовать этот полидисперсный материал как активную добавку к сухим строительным смесям и цементным композитам.

5. Установлены оптимальные режимы магнитной активации цементных композиций, позволяющие повышать (до 30 %) прочность композитов, сокращать сроки их схватывания (начала схватывания на 30–48 %, конца схватывания на 26–39 %).

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Полученный золь-методом из диатомита Атемарского месторождения порошок микрокремнезёма является продуктом многоцелевого назначения и может быть использован как активная добавка к сухим строительным смесям и цементным композитам, как компонент общестроительных и специальных бетонов, в качестве теплоизолирующих засыпок и наполнителя VIP-панелей, для изготовления красок и сорбентов.

Разработанные составы цементных композиций с поликарбоксилатными суперпластификаторами и активными минеральными наполнителями применимы для изготовления высокопрочных бетонов. Выявленные оптимальные режимы активации наполненных цементных композитов магнитным полем создают основу для дальнейшего развития

научных направлений по изучению методов управления формированием структуры материала на микро- и наноуровнях.

Сокращение сроков схватывания цементных композитов под действием магнитного поля позволяет минимизировать длительность твердения, при этом получать высокопрочные бетоны, что свидетельствует о необходимости развития исследований в этом направлении для создания 3D-технологий изготовления изделий из бетона.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, В.В. Эффективность применения магнитных полей в технологии переработке пластмасс для упрочнения изделий из полиэтилена высокой прочности / В.В. Абрамов, А.Т. Аладьев, В.Е. Гуль, Г.И. Шапиро // Механика композиционных материалов. – 1982. – №4. – С. 744-746.
2. Айлер, Р. Химия кремнезёма: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч.1. – 416 с.
3. Айлер, Р. Химия кремнезёма: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч.2. – 712 с.
4. Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шиссель. – М.: Стройиздат, 1990. – 315 с.
5. 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.
6. 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.
7. Афанасьев, В.Ф. Магнитная обработка воды при производстве сборного железобетона / В.Ф. Афанасьев // Бетон и железобетон. – 1993. – №11. – С. 5-6.
8. Афанасьев, Н.Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко – К.: Будівельник, 1989. – 128 с.
9. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
10. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. – М.: Стройиздат. – 1968. – 187 с.
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. Нанотехнологии в строительстве и производстве строительных материалов / Ю.М. Баженов // Наносистемы в строительстве и

производстве строительных материалов»: сб. докладов участников круглого стола. – М.: МГСУ, 2007. – С. 12-18.

13. Баженов, Ю.М. Нанотехнология и наномодифицирование в строительном материаловедении. Зарубежный и отечественный опыт / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2007. – № 2. – С. 16-19.

14. Баженов, Ю.М. Теоретическое обоснование получения бетонов на основе электрохимически- и электромагнитоактивированной воды затворения / Ю.М. Баженов, В.Т. Фомичев, В.Т. Ерофеев [и др.] // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Серия Политематическая. – 2012. – Вып. 2 (22).

15. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: Издательство АСВ, 2007. – 528 с.

16. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар // Учебник для вузов. – М.: Стройиздат, 1986. – 672 с.

17. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. – 1998. – 768 с.

18. 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.

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. Беляев, В.Н. Влияние процессов гомогенизации сырья на свойства силицитовых геополимеров / В.Н. Беляев, Е.В. Гуляева // cs-alternativa.ru: сайт. – URL: <http://www.cs-alternativa.ru/text/1577>.

21. Берг, О.Я. Высокопрочный бетон / О.Я. Берг, Е.Н. Щербаков, Г.Н. Писанко. – М.: Стройиздат, 1971. – 208 с.

22. Бондаренко, В.М. Основы механики разрушения бетона / В.М. Бондаренко, В.П. Селяев, П.В. Селяев, Е.Л. Кечуткина // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций / Материалы Всерос. науч.-техн. конф., посвящ. 70-летию заслуж. деятеля науки Рос. Федерации, акад. РААСН, д-ра техн. наук проф. Владимира Павловича Селяева. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 9-19.

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

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

25. Бутт, Ю.М. Быстротвердеющий портландцемент / Ю.М. Бутт // Сборник трудов по химии и технологии силикатов. – М.: Госстройиздат, 1957. – С. 33-38.

26. 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.

27. Вербицкая, М.В. Исследование свойств цементного теста на среднеалюминатных цементах // М.В. Вербицкая, А.К. Жаркова, М.А. Любомский, П.С. Красовский // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI в.: тр. 4-й междунар. Науч. конф. творческой молодёжи. 10-17 апреля 2007 г. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2007. – Т. 6. – С. 128-132.

28. Вернигорова, В.Н. Коррозия строительных материалов / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, А.И. Еремкин, Ю.А. Соколова. – М.: Издательство «Палеотип», 2007. – 176 с.

29. 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.

30. Гладков, С.О. Газокинетическая модель теплопроводности гетерогенных веществ / С.О. Гладков // Журнал технической физики, 2008. – Т. 78, вып. 7. – С.12-15.

31. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.

32. Горленко, Н.П. Низкоэнергетическая активация цементных и оксидных вяжущих систем электрическими и магнитными полями: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Николай Петрович Горленко. – Томск, 2007. – 46 с.

33. Горленко, Н.П. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2011. – 264 с.

34. 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.

35. Грушко, И.М. Структура и прочность дорожного цементного бетона. / И.М. Грушко, Н.Ф. Глущенко, А.Г. Ильин. – Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1965. – 133с.

36. 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.

37. Дарков, А.В. Соппротивление материалов / А.В. Дарков, Г.С. Шапиро. – М.: Высшая школа, 1975. – 654 с.

38. Дворкин, Л.И. Активация цементных систем как этап получения качественного бетона [Электронный ресурс] / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин // M350.ru: сайт. – URL: <http://m350.ru/articles/more/v/id/93>.

39. 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/>
40. Дворкин, Л.И. Основы бетоноведения / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – СПб.: ООО «Стройбетон», 2006. – 692 с.
41. Десов, А.Е. О рациональном режиме вибрирования бетонных смесей / А.Е. Десов // Технология и свойства тяжелых бетонов. – М.: НИИЖБ. – М.: Госстройиздат, 1959. – С. 4-108.
42. Емельянов, Д.В. Пенобетоны на основе электрохимически и электромагнитно-активированной воды затворения: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.23.05 / Емельянов Денис Владимирович. – Пенза, 2013. – 22 с.
43. Ерофеев, В.Т. Влияние активированной воды затворения на структурообразование цементных паст / В.Т. Ерофеев, В.Т. Фомичев, Д.В. Емельянов, А.И. Родин, А.В. Еремин // Вестник Волгогр. гос. архит.-строит. ун-та. – 2013. – № 30. – С. 179-183.
44. Ерофеев, В.Т. Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения / В.Т. Ерофеев, Е.А. Митина, А.А. Матвиевский // Строительные материалы. – 2007. – №11.– С. 56-57.
45. 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.
46. 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.
47. Зайцев, Ю.В. Механика разрушения для строителей / Ю.В. Зайцев. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
48. Зайцев, Ю.В. Моделирование деформаций и прочности бетона методами механики разрушения / Ю.В. Зайцев. – М.: Стройиздат, 1982. – 196 с.

49. 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.

50. Иванов, Д.О. Исследование и моделирование пеноалюминия, полученного из вторичного алюминиевого сырья с использованием метода механического легирования / Д.О. Иванов, А.А. Аксенов, И.А. Иванов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 6. – С. 56-61.

51. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 244с.

52. Ильинский, А.И. Структура и прочность слоистых и дисперсноупрочнённых пленок / А.И. Ильинский. – М.: Металлургия, 1986. – 143 с.

53. Ицкович, С.М. Технология заполнителей бетона: учебник для вузов / С.М. Ицкович, Л.Д. Чумаков, Ю.М. Баженов – М.: Высшая школа, 1991. – 272 с.

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

55. Калашников, В.И. Бетоны нового поколения на основе сухих тонкозернисто-порошковых смесей / В.И. Калашников, О.В. Тараканов, Ю.С. Кузнецов, В.М. Володин, Е.А. Белякова // Инженерно-строительный журнал. – 2012. – № 8 (34). – С. 47-53.

56. Калашников, В.И. Высокодисперсные наполнители для порошково-активированных бетонов нового поколения / В.И. Калашников, Р.Н. Москвин, Е.А. Белякова, В.С. Белякова, А.В. Петухов // Системы. Методы. Технологии. – 2014. – 2 (22). – С. 113-118.

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

58. Калашников, В.И. От высокопрочных и особовысокопрочных бетонов будущего к суперпластифицированным бетонам общего назначения настоящего / В.И. Калашников // Технологии бетонов. – 2008. – №1. – С. 22-26.

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

60. Калашников, В.И. Что такое порошково-активированный бетон нового поколения / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2012. – № 10. – С. 70-71.

61. Каприелов, С.С. Бетоны нового поколения с высокими эксплуатационными свойствами / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Долговечность и защита конструкций от коррозии / Материалы Международной конференции. – Москва, 25-27 мая 1999. – С. 191-196.

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

63. Каприелов, С.С. Влияние состава органоминеральных модификаторов серии «МБ» на их эффективность / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – № 5. – 2001. – С.11-15.

64. Каприелов, С.С. Высокопрочные бетоны повышенной морозосолеустойкости с органоминеральным модификатором / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Е.С. Силина, Н.Ф. Жигулев, С.Т. Борыгин // Транспортное строительство. – № 11. – 2000. – С. 24-27.

65. 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.

66. Каприелов, С.С. Новые модифицированные бетоны / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян. – М.: Типография Парадиз, 2010. – 258с.

67. 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.

68. 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.

69. 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 / II Всероссийская Международная конференция по бетону и железобетону. – Москва, 5-9 сентября 2005. – Т. 3. – С. 657-671.

70. 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.

71. 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.

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

73. Карпенко, Н.И. Общие модели механики железобетона / Н.И. Карпенко. – М.: Стройиздат, 1996. – 416 с.

74. 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.

75. Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А.И. Китайгородский. – М. – Л.: Гос. изд. тех.-теор. лит., 1952. – 590 с.
76. Классен, В.И. Омагничивание водных систем / В.И. Классен. – М.: Химия. – 1978. – 240 с.
77. Ключева, В.А. Обзор методов нанесения кремниевых покрытий / В.А. Ключева // Молодой ученый. – 2016. – №10. – С. 236-246.
78. 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.
79. Комохов, П.Г. Механико-энергетические аспекты процессов гидратации, твердения и долговечности цементного камня / П.Г. Комохов // Цемент. – 1987. – № 2. – С. 20-22.
80. Коровкин, М.О. Ресурсосберегающая эффективность суперпластификатора в бетоне / М.О. Коровкин, В.И. Калашников // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – № 2. – С. 59-61.
81. Коротких, Д.Н. Повышение прочности и трещиностойкости структуры современных цементных бетонов: проблемы материаловедения и технологии: дис. докт. техн. наук: 05.23.05 / Коротких Дмитрий Николаевич. – Воронеж, 2014. – 354 с.
82. 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.
83. Красовский, П.С. Исследование влияния добавок ускорителей на свойства твердеющего низкоалюминатного цемента / П.С. Красовский, Л.С. Айсулова, Ю.А. Барбанакова, Н.А. Зацемирная // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI в.: тр. 4-й междунар. Науч. конф. творческой молодёжи. 12-14 апреля 2005 г. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2005. – Т. 2. – 218 с.

84. Красовский, П.С. Исследование возможности получения самоуплотняющихся смесей классом до В50 / П.С. Красовский, А.С. Леоненко, А.А. Стецюк, М.С. Цапаева // Научно-технические проблемы транспорта, промышленности и образования: тр. Всероссийской науч.- практ. конф. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2010.

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

86. Куприяшкина, Л.И. Создание цементосберегающих композитов / Л.И. Куприяшкина // Вестник Мордовского госуниверситета. – 2008. – № 4. – С. 49-53.

87. Леонович, С.Н. Железобетон в условиях хлоридной коррозии: деформирование и разрушение / С.Н. Леонович, А.В. Прасол // Строительные материалы. – 2013. – № 5. – С. 94-96.

88. Лермит, Р. Проблемы технологии бетона / Р. Лермит. – М.: Госстройиздат, 1959. – 294 с.

89. 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.

90. 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.

91. Логанина, В.И. Повышение активности воды затворения цементных систем акустическим полем / В.И. Логанина, Г.А. Фокин, Н.Г. Вилкова, Я.А. Карасёва // Строительные материалы. – 2008. – № 10. – С. 14-16.

92. 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.

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

94. Минас, А.И. Границы безопасной скорости коррозии бетона железобетонных конструкций / А.И. Минас // Изв. СКНЦ ВШ. Техн. науки. – 1974. – № 4. – С. 72-84.

95. 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.

96. Молчанов, Ю.М. Структурные изменения полимерных материалов в магнитном поле / Ю.М. Молчанов, Э.Р. Кисис, Ю.П. Родин // Механика композиционных материалов. – 1978. – № 4. – С. 737-761.

97. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев. – М.: Стройиздат. – 1980. – 536 с.

98. Москвин, В.Н. Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред / В.М. Москвин, Ю.А. Савина, С.Н. Алексеев и др. – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.

99. Нагорняк, И.М. Влияние гидромеханической активации цементных вяжущих на долговечность бетонов. Дис. на соискание учен. степени канд. техн. наук: 05.23.05 / Нагорняк Иван Николаевич. – Саранск, 2006. – 201 с.

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

101. Основин, В.Н. Справочник по строительным материалам и изделиям // В.Н. Основин, Л.В. Шуляков, Д.С. Дубяго. – М.: Феникс, 2008. – 448 с.

102. Партон В.З., Механика упругопластического разрушения / В.З. Партон, Е.М. Морозов. – 2-е изд., перераб и доп. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы. – 1985. – 504 с.

103. Пирадов, К.А. Механика разрушения бетона и железобетона / К.А. Пирадов, К.А. Бисенов, К.У. Абдуллаев. – Алматы: ВАК РК МОН РК, 2000. – 306 с.

104. Писанко, Г.Н. Физико-механические свойства высокопрочных виброштампованных бетонов / Г.Н. Писанко, Э.З. Юдович, А.Е. Голиков // Транспортное строительство. – 1967. – № 3. – С. 48-50.

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

106. Пономарев Д.В. Импульсный плазмохимический синтез наноразмерных оксидов: дис. канд. техн. наук: 01.04.04 // Пономарев Денис Владимирович. – Томск, 2006. – 145 с.

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

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

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

110. 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.

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

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

113. Рамбиди, Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 456 с.

114. 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.

115. Ратнер, С.Б. Физическая механика пластмасс. Как прогнозируют работоспособность? / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев. – М.:Химия, 1992. – 320 с.

116. Рахимбаев, Ш.М. Кинетика процессов кольтматации при химической коррозии цементных систем / Ш.М. Рахимбаев // Бетон и железобетон. – 2012. – №6. – С. 16-17.

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

118. Ржаницын, А.Р. Строительная механика / А.Р. Ржаницын. – М.: Высшая школа, 1982. – 400 с.

119. Родин, Ю.П. Постоянные магнитные поля и физико-механические свойства полимеров / Ю.П. Родин // Механика композиционных материалов. – 1991. – № 3. – С. 490-503.

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

121. 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.

122. 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.

123. Саталкин, А.В. Цементно-полимерные бетоны / А.В. Саталкин, В.А. Солнцева, О.С. Попова. – Л.: Стройиздат, 1971. – 167 с.

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

125. Селяев, В.П. Влияние магнитной активации на упругопрочностные показатели цементных композитов / В.П. Селяев, А.В. Колотушкин // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 2(27). – С. 17–20.

126. Селяев, В.П. Влияние наполнителей и пластификаторов на химическое сопротивление цементных композитов водным растворам, содержащим ионы хлора / В.П. Селяев, П.В. Селяев, М.Ф. Алимов, А.В. Колотушкин, Е.Л. Кечуткина // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 1(34). – С. 14–22.

127. Селяев, В.П. Влияние наполнителей на химическое сопротивление цементных композитов водным растворам, содержащим сульфат-ионы / В.П. Селяев, П.В. Селяев, А.В. Колотушкин, Е.Л. Кечуткина // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 1(34). – С. 23–31.

128. Селяев, В.П. Влияние сил трения на прочность бетона / В.П. Селяев, П.В. Селяев, Е.В. Сорокин, А.В. Колотушкин, Е.Л. Кечуткина // Региональная архитектура и строительство. – 2012. – № 3(14). – С. 12–17.

129. Селяев В.П. Воздействие растворов серной кислоты на разрушение наполненного цементного камня / В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина // Наука: 21 век. – 2015. – №1. – с. 166-172.

130. 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.

131. Селяев, В.П. Изучение процессов повреждения цементного камня растворами серной кислоты различной концентрации / В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина, А.А. Седова, А.К. Осипов // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций / Материалы Всерос. науч.-техн. конф., посвящ. 70-летию заслуж. деятеля науки Рос. Федерации, акад. РААСН, д-ра техн. наук проф. Владимира Павловича Селяева. – Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 188-194.

132. Селяев, В.П. Изучение условий получения аморфного микрокремнезема из природного диатомита / В.П. Селяев, А.А. Седова, Л.И. Куприяшкина, А.К. Осипов // Известия вузов. Поволжский регион. Естественные науки. – 2015. – № 4(12). – С. 84–93.

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

134. Селяев, В.П. Микроструктура перспективных теплоизоляционных материалов на основе диатомитов Среднего Поволжья / В.П. Селяев, В.А. Неверов, Л.И. Куприяшкина, А.В. Колотушкин, В.В. Сидоров // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 1(15). – С. 12–17.

135. Селяев, В.П. Моделирование технологических режимов модификации природного диатомита для увеличения содержания аморфного диоксида кремния / В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина, А.А. Седова, А.К. Осипов, В.А. Неверов, Р.Е. Нурлыбаев // Известия вузов. Строительство. – 2015. – № 3. – С. 5-18.

136. Селяев, В.П. Применение модели Бозе-Эйнштейна для анализа временной зависимости прочности композиционных материалов при совместном действии агрессивных сред, температуры и механических напряжений / В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина, О.Ю. Коровина, Е.Л. Кечуткина // Известия вузов. Строительство. – 2010. – № 8. – С. 21-26.

137. Селяев, В.П. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций с учётом сульфатной коррозии бетона / В.П. Селяев, В.А. Неверов, П.В. Селяев, Е.В. Сорокин, О.А. Юдина // Инженерно-строительный журнал. – 2014. – №1. – С. 41-52.

138. Селяев, В.П. Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей / В.П. Селяев, В.А. Неверов, О.Г. Маштаев, А.В. Колотушкин // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – № 7. – С. 15–25.

139. Селяев, В.П. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе вакуумированных дисперсных порошков микрокремнезема и диатомита: монография / В.П. Селяев, В.А. Осипов, Л.И. Куприяшкина [и др.]. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2013. – 220 с.

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

141. Селяев, В.П. Химическое сопротивление цементных композитов действию водных растворов, содержащих ионы хлора / В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина, А.А. Седова, П.В. Селяев, А.В. Колотушкин // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 1(30). – С. 17–24.

142. 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.

143. Селяев, В.П. Цементные композиции для высокопрочных бетонов / В.П. Селяев, А.Н. Лукин, А.В. Колотушкин // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 3(17). – С. 4–8.

144. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, К.Г. Химмлер. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.

145. Соломатов, В.И. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, Л.И. Дворкин, С.М. Чудновский // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1987. – №1. – С. 60-63.

146. Соломатов, В.И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 1985. – №8. – С. 58-64.

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

148. 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.

149. Торвальдсон, Т. Солестойкость растворов и бетонов / Т. Торвальдсон // 3-й Международный конгресс по химии цемента. – М.: Госстройиздат, 1958. – 267 с.

150. Травуш, В.И. О возможном квантовом характере деформации и разрушения композитов / В.И. Травуш, В.П. Селяев, П.В. Селяев, Е.Л. Кечуткина // Промышленное и гражданское строительство. – 2016. – № 9. – С. 94-100.

151. Федосов, С.В. Мелкозернистый бетон на механомагнитоактивированной воде с добавкой суперпластификатора / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин // Вестник МГСУ. – 2012. – № 5. – С. 120-127.

152. Федосов, С.В. Механомагнитная активация водных растворов химических добавок как способ модифицирования мелкозернистого бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.М. Краснов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 3. – С. 111-115.

153. Федосов, С.В. Определение технологических параметров механомагнитной активации водных систем с пластифицирующей добавкой /

С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.И. Касаткина // Строительные материалы. – 2010. – № 3. – С. 49—51.

154. Хозин, В.Г. Модифицирование эпоксидных композиций ультразвуком / В.Г. Хозин, А.А. Каримов, А.М. Череватский, А.А. Полянский, А.В. Мурафа // Механика композиционных материалов. – 1984. – № 4. – С. 702-706.

155. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.

156. Черкашин, А. Порошковая вакуумная теплоизоляция [Электронный ресурс] / А. Черкашин, В. Пилипенко, В. Данилевский // ais.by: сайт. – URL: www.ais.by/story/12315.

157. Чернышов, Е.М. Высокотехнологичные высокопрочные бетоны: вопросы управления их структурой / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Материалы международного конгресса «Наука и инновации в строительстве» SIB 2008, том 1 современные проблемы строительного материаловедения и технологии, книга 2. – Воронеж. – 2008. – С. 616-620.

158. Чернышов, Е.М. Формирование структуры высокопрочных цементных бетонов: определяющие принципы и механизмы / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Вестник Центрального регионального отделения РААСН : Выпуск 12: Материалы академических научных чтений «Проблемы развития регионов в свете концепции безопасности и живучести урбанизированных территорий»/ РААСН, ЮЗГУ. – Курск-Воронеж. – 2013. – С. 243-255.

159. Шабанова, Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 2-е изд. (эл.) . – 331 с.

160. Шейкин, А.Б. К вопросу о причине сульфатной коррозии портландцемента / А.Б. Шейкин, Н.И. Олейникова // Труды НИИЦементы. – 1962. – вып.16. – С. 21-25.

161. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.

162. Шестоперов, С.В. Долговечность бетона транспортных сооружений / С.В. Шестоперов. – М.: Транспорт, 1966. – 500 с.
163. Шестоперов, С.В. Контроль качества бетона / С.В. Шестоперов. – М.: Высшая школа, 1981. – 244 с.
164. 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-sshmidtg.doc.
165. Шмитько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. – Воронеж: ВГАСУ, 2005. – 164 с.
166. Эффект от применения сверхпрочных бетонов [Электронный ресурс] // groupkonstanta.ru: сайт. – URL: http://www.groupkonstanta.ru/super_beton.php.
167. Юхневский, П.И. Строительные материалы и изделия: учеб. пособие / П.И. Юхневский, Г.Т. Широкий. – Мн.: УП «Технопринт», 2004. – 476 с.
168. Bentz Dale P. Simulation studies of the effects of mineral admixtures on the cement paste - aggregate interfacial zone / Dale P. Bentz, Edward J. Garboczi // *ACI Mater. J.* – 1991. – №8. – Pp. 518-529.
169. 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.
170. Bowen, D.K. High Resolution X-ray Diffractometry and Topography / D.K. Bowen, B.K. Tanner // Taylor and Francis. – 1998. – 278 p.
171. Brace, W.F. International Conference on the State of Stress Earth / W.F. Brace. – New York: Elsevier, 1964. – P. 110-178.
172. Brown, M.E. Introduction to Thermal Analysis / M.E. Brown // *Techniques and Applications.* – Kluwer, 2001. – 310 p.
173. 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.

174. Clark, L. Thaumassite form of sulfate attack / L. Clark // *Concrete International*. – Vol. 22. – 1999. – № 2. – p. 37-40.
175. 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.
176. Giesche, H. Synthesis of monodispersed silica powders / H. Giesche // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1994. – No. 3. – Pp. 189-204.
177. Goldstein, J. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* / J. Goldstein. – Kluwer. – 2002. – 586 p.
178. Guinier, A. *Theorie et technique de la radiocristallographie* / A. Guinier. – Paris: A. Dunod. – 1964. – 740 p.
179. EN 13263-1:2005 Silica fume for concrete. Part 1. Definitions, requirements and conformity criteria.
180. EN 15167-1:2006 Ground granulated blast furnace slag for use in concrete, mortar and grout – Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria.
181. EN 197-1:2011 Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
182. EN 206:2013 Concrete. Specification, performance, production and conformity.
183. EN 450:2012 Fly ash for concrete – Definitions, requirements and quality control.
184. 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.
185. 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.
186. Jeknavorian, A. Condensed Polyacrylic Acid-Aminated Polyether Polymers as Superplasticizers for Concrete / A. Jeknavorian, L. Roberts, L. Jardine. et al. // *Proceedings Fifth CANMET/ACI Int. Conference*. – Rome, 1997. – SP 173-4.

187. Kalaschnikov, V. Powder activation of concrete Valution criteria and its effectiveness / V. Kalaschnikov // V Ukraino-Polskie Chmelnicki-Jaremzcze. Interdisciplinary Integration of Science in Technology, education and Economy. The reports edited by Shalapko J. And Zolotovski B. – 2013. – P. 151-158.
188. Keefer, K.D. Growth of fractally rough colloids / K.D. Keefer, D.W. Schaefer // Phys. Rev. Lett. – 1986. – No. 22. – Pp. 2376-2379.
189. 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.
190. Kuhl, H. Zement-Chemie / H. Kuhl. – Berlin, 1958. – 310 p.
191. Mandelbrot, B.B. The fractal geometry of nature / B.B. Mandelbrot. – NY.: Freeman, 1983. – 480 p.
192. 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.
193. Martin, J.E. Scattering from fractals / J.E. Martin, A.J. Hurd // J. Appl. Cryst. – 1987. – V.20. – Pp. 61-78.
194. 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.
195. 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.
196. Murell, S.A.F. Proceedings of the 5 the Rock Mechanics Symposium / S.A.F. Murell. – New York, 1963. – P. 563-577.
197. 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.
198. Philipse, A.P. Quantitative aspects of the growth of (charged) silica spheres / Philipse A.P. // Colloid Polym. Sci. – 1988. – No. 12. – Pp. 1174–1180.

199. Schmidt, M. Ultra High Performance Concrete (UHPC) / M. Schmidt, E. Fehling, C. Geisenhanslake (eds.) // Proceedings of the 1st International Symposium on Ultra High Performance Concrete Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau. – Universität Kassel. – Heft 3. – 2004.
200. 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.
201. 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.
202. Taylor, H. Proposed Structure for C-S-H Gel / H. Taylor // J. Amer. Ceramic Soc. – 1986. – V. 69. – Pp. 464-467.
203. 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.
204. Ultra-High Performance Concrete: A State-of-the-Art Report for the Bridge Community / Publication Number: FHWA-HRT-13-060. – June 2013.
205. Vstovsky, G.V. Transform information: A symmetry breaking measure / G.V. Vstovsky // Found. Phys. – 1997. – No. 10. – Pp. 1413-1444.
206. Wendlandt, W. Thermal Analysis / W. Wendlandt // Willey. – 1986. – 833 p.
207. 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.

«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. Огарёва» 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 «Повышение прочности и химического сопротивления наполненных цементных композитов» (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.Огарёва»

Зав. кафедрой
 «Строительные конструкции»
 академик РААСН, д.т.н., профессор

В.П. Селяев

Аспирант

А.В. Колотушкин

Приложение Б

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Волговятстрой»

А.В. Матросов

16 апреля 2015 г.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

Мы, нижеподписавшиеся – представитель ООО «Волговятстрой» г. Саранск в лице директора А.В. Матросова и представители архитектурно-строительного факультета ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» 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 «Повышение прочности и химического сопротивления наполненных цементных композитов» (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. Огарёва»

Зав. кафедрой

«Строительные конструкции»

академик РААСН, д.т.н., профессор

В.П. Селяев

Аспирант

А.В. Колотушкин

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



« 21 » сентября 2018 г.

А.Ю. Маслова

2018 г.

СПРАВКА

**о внедрении результатов диссертационной работы Колотушкина А.В.
«Повышение прочности и химического сопротивления наполненных
цементных композитов»**

Результаты диссертационной работы Колотушкина Алексея Владимировича на тему «Повышение прочности и химического сопротивления наполненных цементных композитов» используются в учебном процессе на архитектурно-строительном факультете Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва при подготовке бакалавров, специалистов и магистров по направлению «Строительство» (профиль «Промышленное и гражданское строительство»).

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, конструкций 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 ВО «Национальный исследовательский

Мордовский государственный

университет им. Н.П. Огарёва»

академик РААСН, д-р техн. наук, профессор

В.П. Селяев

Председатель научно-методического совета

архитектурно-строительного факультета

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский

Мордовский государственный

университет им. Н.П. Огарёва»

канд. техн. наук, доцент

В.В. Ерастов

