

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

На правах рукописи



ВОЛОДИН ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

**САМОУПЛОТНЯЮЩИЕСЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ БЕТОНЫ
С МОДИФИКАТОРАМИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ
ГЛИНИСТЫХ И КАРБОНАТНЫХ ПОРОД**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**



**Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Низина Татьяна Анатольевна**

Саранск 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ НАУЧНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНАХ	15
1.1 Процессы гидратации, структурообразования и твердения цементных систем	15
1.2 Виды модификаторов цементных бетонов. Классификация и функциональное назначение	18
1.3 Опыт и перспективы применения термоактивированных глин в цементных композитах и бетонах на их основе	22
1.4 Анализ минерально-сырьевой базы Республики Мордовия	28
1.5 Выводы по главе 1	30
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	33
2.1 Применяемые материалы и их свойства	33
2.2 Методы исследований и применяемое оборудование	39
2.3 Планирование эксперимента и статистический анализ результатов	46
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ..	49
3.1 Анализ химического и минерального состава полиминеральных глин Республики Мордовия	49
3.2 Влияние технологических параметров на показатели минеральных добавок, получаемых на основе термоактивированных полиминеральных глинистых пород Никитского и Старошайговского месторождений	55
3.2.1 Влияние длительности помола на величину удельной поверхности порошков глин	55
3.2.2 Исследование физико-химических процессов, протекающих при термообработке глин	56
3.2.3 Анализ гранулометрического состава порошков термоактивированных глин	58

3.2.4	Водопотребность и водоудерживающая способность цементного теста с добавками термоактивированных глин	60
3.3	Оценка изменения пуццолановых свойств глинистых пород Старошайговского месторождения в зависимости от режима термической активации	62
3.3.1	Исследование физико-механических свойств модифицированного цементного камня с минеральными добавками на основе термоактивированной Старошайговской глины	62
3.3.2	Оптимизация режимов термообработки глинистых пород Старошайговского месторождения для получения смешанных цементных вяжущих с комплексом улучшенных свойств	78
3.4	Исследование активности смешанного цементного вяжущего с добавками глин Никитского и Старошайговского месторождений после термической обработки	92
3.5	Индекс активности минеральных добавок на основе полиминеральных глин Республики Мордовия после термической обработки	95
3.6	Выводы по главе 3	98
	ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК КАРБОНАТНЫХ ПОРОД, ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН И ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ГЛИН И КАРБОНАТНЫХ ПОРОД НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ	101
4.1	Влияние технологических параметров получения минеральных добавок на основе карбонатных пород	101
4.1.1	Анализ химического и минерального состава карбонатных пород Республики Мордовия	102
4.1.2	Влияние длительности помола на величину удельной поверхности порошков карбонатных пород	104
4.1.3	Водопотребность и водоотделение цементного теста с минеральными добавками на основе карбонатных пород	105
4.1.4	Анализ гранулометрического состава порошков карбонатных пород с учетом принятой длительности помола	106
4.1.5	Исследование физико-химических процессов, протекающих при термообработке карбонатных пород	108

4.1.6 Активность цементного вяжущего с минеральными добавками на основе карбонатных пород	109
4.2 Анализ технологических параметров получения активных минеральных добавок на основе термоактивированных смесей глинистых и карбонатных пород	110
4.2.1 Влияние температуры обжига смесей глинистых и карбонатных пород на активность смешанного цементного вяжущего	110
4.2.2 Исследование физико-химических процессов, протекающих при совместной термообработке смесей глинистых и карбонатных пород . . .	112
4.2.3 Активность смесей полиминеральных глин и известняка Атемарского месторождения Республики Мордовия после термической обработки	115
4.3 Исследование физико-химической и реотехнологической эффективности цементных систем с минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород	116
4.3.1 Отбор пластифицирующих добавок для разработки самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей	116
4.3.2 Исследование кинетики ранних стадий твердения цементных систем с минеральными добавками на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород	118
4.3.3 Влияние водотвердого отношения и дозировок суперпластификатора на подвижность цементного теста с минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород	121
4.3.4 Влияние дозировок минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород на подвижность цементного теста и физико-механические свойства цементного камня	126
4.3.5 Фазовый состав цементного камня с минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород	133
4.4 Исследование сульфатостойкости цементных бетонов, модифицированных минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород	141

4.5 Определение оптимального содержания добавок на основе термоактивированных глин и термоактивированных смесей глин и карбонатных пород в составе смешанного цементного вяжущего	153
4.6 Выводы по главе 4	154
ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТЫХ И КАРБОНАТНЫХ ПОРОД	157
5.1 Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетонные смеси, модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА), и бетоны на их основе	157
5.2 Исследование характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА)	170
5.3 Водонепроницаемость мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА)	179
5.4 Технологическая схема производства минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород и самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей на их основе	181
5.5 Техничко-экономическая эффективность внедрения минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА)	183
5.6 Выводы по главе 5	186
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	188
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	191
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акты опытно-производственного апробирования ..	219
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Справка о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс	221
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Полные равновесные диаграммы деформирования мелкозернистых цементных бетонов	223
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Патент РФ на изобретение	228

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность избранной темы. В настоящее время на территории Российской Федерации действует государственная программа «Обеспечение доступным и комфортным жильем и коммунальными услугами граждан Российской Федерации», целью которой является повышение качества и доступности услуг жилищно-коммунального хозяйства. Реализация поставленных задач требует не только увеличения объемов, но и снижения себестоимости производства строительных материалов, изделий и конструкций.

Несмотря на рост объема производства строительных материалов в среднем на 4-5 % в год, спрос продолжает опережать предложение. Согласно изданию РБК, стоимость строительных материалов за последний год выросла на 30 % и более. В 2021 году резкое удорожание материалов и строительно-монтажных работ уже сыграло заметную роль в росте цен на жилье: эти затраты вместе занимали почти половину в структуре рыночной стоимости квадратного метра. Основной причиной подорожания является рост цен на цемент (более 50 %) и, как следствие, на цементные бетоны, являющиеся основным строительным материалом в жилищном строительстве.

Необходимость обеспечения высоких технологических и эксплуатационных характеристик современных цементных бетонов предопределяет актуальность исследований по разработке и совершенствованию их рецептуры и технологии получения. Особое внимание в последние годы посвящено разработке составов модифицированных мелкозернистых бетонов, что особенно актуально для регионов, где отсутствует качественный крупный заполнитель. При этом наиболее актуальной задачей является разработка составов самоуплотняющихся мелкозернистых цементных бетонов, обладающих повышенными прочностными и эксплуатационными показателями, а также высокой удобоукладываемостью. Высокие технологические характеристики самоуплотняющихся бетонных смесей достигаются за счёт совместного использования суперпластификаторов и активных минеральных добавок. Однако ресурсы применяемых в настоящее

время добавок для цементных систем не обеспечивают возрастающие в них потребности, что связано с территориальной ограниченностью, непостоянством состава и высокой стоимостью наиболее востребованных и эффективных модификаторов (микрокремнезем, метакраин, золы, доменные гранулированные шлаки). Наиболее перспективными для Средней полосы России, в том числе Республики Мордовия, в этом отношении могут стать термоактивированные полиминеральные глины, применяемые как в качестве самостоятельных минеральных добавок, так и в комплексах с карбонатными породами.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия инновациям в рамках договора на выполнение НИР 15215ГУ/2020 «Разработка высокоэффективного минерального модификатора для цементных бетонов, растворов и сухих строительных смесей на основе дегидратированного глинистого сырья и карбонатных пород».

Степень разработанности темы исследования. Применение различных минеральных и химических добавок в составах современных цементных бетонов является наиболее доступным способом повышения их технологических и физико-механических свойств. Теоретическими основами работы стали исследования отечественных и зарубежных учёных: И.Н. Ахвердова, Ю.М. Баженова, В.Г. Батракова, В.С. Горшкова, В.С. Демьяновой, В.Т. Ерофеева, Л.Х. Загороднюк, Р.А. Ибрагимова, В.И. Калашникова, С.С. Каприелова, Н.О. Копаницы, Е.В. Королева, Д.Н. Коротких, В.В. Кинд, А.И. Кудякова, В.С. Лесовика, Н.И. Макридина, В.М. Москвина, О.П. Мчедлов-Петросяна, И.В. Недосеко, Т.А. Низиной, Ю.В. Пухаренко, Р.З. Рахимова, Р.З. Рахимовой, В.Е. Румянцевой, В.П. Селяева, В.И. Соломатова, В.В. Строковой, О.В. Тараканова, А.В. Ушерова-Маршака, В.Р. Фаликмана, С.В. Федосова, В.Г. Хозина, Е.М. Чернышова, А.Е. Шейкина, А.В. Шейнфельда, J. Rossen, F. Martirena, R. Fernandez, H.M. Ludwig, S.E. Schulze, J. Skibsted и других.

Несмотря на наличие значительного числа исследований, посвященных разработке эффективных составов мелкозернистых цементных бетонов, модифицированных минеральными добавками (МД), представленные в научных работах результаты существенно различаются, что связано, в первую очередь, с

особенностями гидратации и структурообразования бетонов в присутствии минеральных добавок различных видов, а также существенным варьированием характеристик исходного сырья в зависимости от месторождения и, как следствие, получаемых на их основе модификаторов. На данный момент большинство исследований, проведенных российскими и зарубежными учеными в области использования в качестве минеральных добавок термоактивированных глинистых пород, посвящено изучению эффективности продуктов прокаливания каолиновых мономинеральных глин (метакаолина), запасы которых ограничены территориально и количественно. Известен опыт использования полиминеральных (бескаолиновых и низкокаолиновых) глин и карбонатных пород в качестве компонентов композиционных портландцементов, применяемых в дальнейшем для получения рядовых тяжелых бетонов (класс по прочности В25÷В30, марка по удобоукладываемости П2). При этом на сегодняшний день практически отсутствует опыт применения полиминеральных низкокаолиновых глин, широко распространенных во многих регионах России в качестве компонентов комплексных добавок для самоуплотняющихся мелкозернистых цементных бетонов. Дополнительную актуальность исследованиям придает задача снижения себестоимости производимой продукции за счет более широкого использования местной минерально-сырьевой базы Республики Мордовия, характеризующейся отсутствием крупного заполнителя для производства бетона, а также качественных строительных песков.

Объект исследования: мелкозернистый бетон с модифицирующими добавками на основе термоактивированных полиминеральных глин, а также комплексов термоактивированных глинистых и карбонатных пород.

Предмет исследования: процессы формирования структуры и свойств цементного камня, модифицированного добавками на основе термоактивированных полиминеральных глин, а также комплексов глинистых и карбонатных пород, и мелкозернистого бетона на его основе.

Целью диссертационного исследования является разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение самоуплотняющихся бетонных смесей, модифицированных минеральными добавками на

основе термоактивированных полиминеральных глин, а также комплексов глинистых и карбонатных пород, позволяющих получать мелкозернистые цементные бетоны класса по прочности не ниже В50 при использовании мелких природных песков.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. анализ минерально-сырьевой базы Республики Мордовия с целью выявления глинистых и карбонатных пород, пригодных для получения активных минеральных добавок для цементных бетонов;

2. исследование влияния минералогического состава, режимов помола и обжига глинистых и карбонатных пород на особенности гидратации, структурообразования и кинетику набора прочностных характеристик цементных композиций;

3. оптимизация параметров дегидратации и состава комплексных минеральных модификаторов для достижения требуемого уровня реотехнологических и физико-механических характеристик модифицированного цементного теста и камня на его основе;

4. разработка составов и изучение свойств самоуплотняющихся бетонных смесей и мелкозернистых цементных бетонов на их основе, модифицированных добавками на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород;

5. оценка технико-экономической эффективности и апробация разработанного технологического решения.

Научная новизна. Выявлены закономерности влияния минеральных добавок на основе термоактивированных полиминеральных глин, а также комплексов глинистых и карбонатных пород на свойства, процессы фазо- и структурообразования модифицированного цементного теста и камня на его основе, а именно:

1. Установлено, что минеральные добавки на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород способствуют повышению в фазовом составе цементного камня содержания низкоосновных гидросиликатов кальция в 2,4÷2,6 раза, а также снижению высокоосновных гидросиликатов кальция и портландита (на 6÷41 и 25÷27 % соответственно), что обусловлено как наличием реакционно-

способных минералов каолинита и иллита в фазовом составе глины, так и способностью минералов кальцита выступать в качестве центров кристаллизации новообразований;

2. Установлена корреляционная зависимость между индексом активности разработанных минеральных добавок и содержанием каолинита в фазовом составе полиминеральных глин. Выявлено, что получение активных минеральных добавок на основе полиминеральных глинистых пород возможно при концентрации каолинита в фазовом составе глин не менее 18 масс. %.

3. Установлена возможность получения качественно нового термактивированного материала, обладающего не только пуццолановыми, но и скрыто гидравлическими свойствами за счет разложения карбоната кальция (CaCO_3) с образованием оксида кальция (CaO) при совместном обжиге полиминеральных глин и карбонатных пород в диапазоне температур $700\div 770$ °С.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в развитии теоретических и методологических основ получения самоуплотняющихся мелкозернистых цементных бетонов, модифицированных минеральными добавками на основе глинистого и карбонатного сырья, в частности:

1. Предложены режимы термоактивизации полиминеральных глин, а также комплексов глинистых и карбонатных пород, позволяющие получать активные минеральные добавки на их основе. Выявлен наиболее оптимальный режим обжига полиминеральных глин, а также комплексов глинистых и карбонатных пород Республики Мордовия – 700 °С с экзотермической выдержкой в течение двух часов. Установлено, что для обеспечения прочностных показателей модифицированного камня не ниже бездобавочного состава дозировка разработанных активных минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) не должна превышать, соответственно, 18 и 11 % от массы вяжущего;

2. Выявлены наиболее перспективные глинистые породы Республики Мордовия для получения активных минеральных модификаторов цементных бетонов и растворов;

3. Разработаны и рекомендованы к промышленному производству составы самоуплотняющихся бетонных смесей с использованием мелких природных песков (модуль крупности $M_{кр}=1,8$), минеральных добавок на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород (9,1÷19,6 % ТГН; 10,7÷16,3 % ТС(ГН+ИА) от массы смешанного вяжущего) и поликарбоксилатного пластификатора (1,0 % от массы вяжущего), обеспечивающих получение мелкозернистых бетонов с классом по прочности не ниже В50;

4. Предложена технологическая схема производства минеральных добавок на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород. Определена экономическая эффективность разработанных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) в составе самоуплотняющихся бетонных смесей, составившая (при обеспечении равного расхода вяжущего и близкой прочности бетонов на их основе при сжатии (класс В50)), соответственно, 729 и 720 руб./м³. Разработанные составы на 22,5 % дешевле самоуплотняющейся мелкозернистой бетонной смеси на основе смешанного цементного вяжущего, содержащего метаксаолин и микрокальцит (Ц+ВМК+МКМ=45+5+50 % соответственно), при достижении схожих реологических и прочностных характеристик.

Техническая новизна научных результатов исследований подтверждена патентом на изобретение РФ №2778123 от 15.08.2022.

Методология и методы диссертационного исследования. Методологической основой работы является системный подход, заключающийся в формулировании рабочей гипотезы, анализе и обосновании выбора компонентов добавок, исследовании влияния технологических режимов обжига глинистых и карбонатных пород, разработке модифицирующих добавок, исследовании их влияния на структуру и свойства цементного камня и бетона, разработке составов и технологической схемы производства составов самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов, проведении и анализе результатов опытно-промышленных испытаний предложенных самоуплотняющихся бетонных смесей и бетонов на их основе.

При выполнении исследований использовано современное высокотехнологичное аттестованное оборудование ФГБОУ ВО «Национальный исследователь-

ский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», методы исследований и испытаний, регламентированные нормативными документами, а также методы планирования экспериментов и статистического анализа результатов. Экспериментальные исследования выполнялись с использованием современных физических методов, в том числе качественного и количественного элементного анализа, рентгенофазового и синхронного термического анализа.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты анализа химического и минерального состава полиминеральных глин и карбонатных пород Республики Мордовия, а также физико-химической эффективности разработанных минеральных добавок на их основе в зависимости от режимов термоактивации и удельной поверхности;

- зависимости кинетики твердения пластифицированных и непластифицированных цементных систем, модифицированных минеральными добавками на основе термоактивированных полиминеральных глин, применяемых как в качестве самостоятельных минеральных добавок, так и в комплексах с карбонатными породами.

- закономерности влияния рецептурных факторов на реотехнологические характеристики самоуплотняющихся бетонных смесей и физико-механические показатели модифицированных мелкозернистых бетонов на их основе;

- составы самоуплотняющихся мелкозернистых цементных бетонов, модифицированных активными минеральными добавками на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород Республики Мордовия. Результаты апробации.

Степень достоверности полученных результатов и сделанных выводов обеспечена привлечением стандартных методов испытаний, использованием аттестованного и поверенного измерительного оборудования, проведением экспериментов с необходимым количеством повторных испытаний и использованием статистических методов анализа.

Апробация результатов исследований. Основные результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, были представлены на международ-

ных и всероссийских научно-технических конференциях: «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций» (г. Саранск, 2018, 2019, 2020); «Научоемкие технологии и инновации» (г. Белгород, 2019); 14-й Международный конгресс по прикладной минералогии «ИСАМ-2019» (г. Белгород, 2019); «Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России» (г. Новокузнецк, 2019); «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов» (г. Пенза, 2019); «Моделирование и оптимизация строительных композитов» (г. Одесса, 2019); Национальная молодёжная научно-техническая конференция «ПОИСК-2020» (г. Иваново, 2020); «Расширение применения местных сырьевых материалов и отходов предприятий Республики Мордовия при изготовлении строительных материалов и изделий» (г. Саранск, 2022).

Внедрение результатов исследования. Результаты диссертационного исследования апробированы в ООО «СпецСтройБетон» и ООО «СтройБетон» (г. Саранск) при устройстве бетонных монолитных покрытий полов складских помещений (приложение А).

Теоретические положения диссертационной работы, а также результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе института архитектуры и строительства (до 01.10.2022 – архитектурно-строительный факультет) Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (приложение Б) при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 «Строительство» (профиль «Промышленное и гражданское строительство»), магистров по направлению 08.04.01 «Строительство» (профиль «Фундаментальные основы прогнозирования и повышения надёжности, долговечности строительных материалов, конструкций зданий и сооружений») и специалистов по направлению 08.05.01 «Строительство уникальных зданий и сооружений» (профиль «Строительство высотных и большепролетных зданий и сооружений»).

Личный вклад автора заключается в разработке минеральных добавок на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород Республики Мор-

довия, а также самоуплотняющихся бетонных смесей, модифицированных разработанными минеральными добавками, исследовании реотехнологических и физико-механических характеристик бетонных смесей и мелкозернистых бетонов на их основе, в обобщении и анализе полученных результатов, разработке экспериментально-статистических моделей, апробации результатов исследований.

Публикации. В ходе проведения исследований по тематике диссертации опубликовано 22 научные публикации. Основные результаты и выводы диссертационной работы изложены в восьми научных публикациях, в том числе в пяти работах, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук; в трех научных работах в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международной базе данных и системе цитирования Web of Science и Scopus. Получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 228 страницах машинописного текста, включающего 89 рисунков, 45 таблиц, четыре приложения (на 10 страницах). Библиографический список включает 249 наименований.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность представителям кафедры строительных конструкций ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» – заведующему кафедрой, академику РААСН, д-ру техн. наук, профессору В.П. Селяеву, канд. техн. наук А.С. Балыкову, ведущему инженеру В.А. Мирскому за участие в обсуждении результатов работы. Автор благодарит за помощь при проведении части экспериментальных исследований канд. физ.-мат. наук, доцента В.М. Кяшкина, а также представителей организаций ООО «СпецСтройБетон» и ООО «СтройБетон» за оказанное содействие при проведении опытно-промышленных испытаний.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ НАУЧНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНАХ

1.1 Процессы гидратации, структурообразования и твердения цементных систем

Как известно, основной задачей бетоноведения является создание бетонных смесей с набором свойств, удовлетворяющих потребностям строительной индустрии. Требуемые технологические и эксплуатационные характеристики современных цементных бетонов обеспечиваются не только подбором основных компонентов смеси (вяжущее, наполнители, заполнители), но и введением модифицирующих добавок [1–8].

В процессе гидратации портландцемента образуются гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция, этtringит, таумасит, моногидросульфоалюминат кальция, комплексные гидроалюминаты кальция, портландит и остатки непрореагировавших клинкерных минералов, покрытые оболочкой гидратных фаз [9–13]. Наиболее важной для изучения процесса твердения портландцемента является система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в силу того, что цементный клинкер на 70-80 % состоит из безводных силикатов кальция, гидролиз и гидратация которых происходит с образованием портландита и гидросиликатов кальция различного состава. В системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ изучено не менее трех десятков индивидуальных гидросиликатов кальция. При этом каждой индивидуальной фазе соответствует несколько разновидностей с различным химическим составом, структурой и физико-химическими свойствами [14–17].

Систему $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ принято подразделять на низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция [18]. В ходе гидратации портландцемента преимущественно образуются высокоосновные гидросиликаты кальция (отношение CaO/SiO_2 более 1,5), представленные плёночными, волокнистыми и игольчатыми гидратными образованиями, находящимися в полукристаллическом состоянии. Большую прочность и стабильность новообразований имеют низкооснов-

ные гидросиликаты кальция (отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,8\div 1,5$), стабильное существование которых возможно при pH среды от 13 до 6,5 и концентрации оксида кальция не менее 0,03 г/л [19].

Накопление в цементном камне портландита, образующегося в результате гидратации двух- и трехкальциевого силиката приводит, вследствие его низкой прочности, к снижению стойкости цементных композитов к воздействию агрессивных сред [20–22]. Известно, что знакопеременные температурные воздействия повышают растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вследствие чего происходит его вымывание из цементного камня. Данные процессы приводят к снижению pH среды, что влечёт за собой последующую перекристаллизацию высокоосновных гидросиликатов кальция.

Также в настоящее время повышенное внимание ученых многих стран направлено на изучение сверхстойчивого соединения – тоберморита алюминия (кальциево-алюминиево-силикатного гидрата группы C-A-S-H). Данный минерал, являющийся разновидностью минерала тоберморита ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и характеризующийся высоким содержанием алюминия (Al), замещающего кремний (Si), был обнаружен учеными в образцах древнеримского бетона [23]. По результатам исследования структуры бетона с помощью рентгеновского синхротрона ученые обнаружили также присутствие другого минерала – филлипсита $((\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, который часто встречается в вулканических породах, и доказали, что именно описанные минералы (Al-тоберморит и филлипсит) являются ключевыми компонентами для обеспечения высокой долговечности древнеримского бетона. Стоит отметить, что тоберморит алюминия является редким гидротермальным минералом, для получения которого лабораторным путем требуются высокая температура и давление. Полученные по итогам исследования [23] результаты дают новое представление о низкотемпературной кристаллизации и стабильности тоберморита алюминия и филлипсита в структуре бетона.

Физико-механические свойства цементного камня также зависят от характера распределения пор [22, 24, 25]. В работах [26, 27] поровое пространство предложено подразделять в зависимости от размера пор на следующие группы:

гелевые (радиус не более 5 нм); микрокапиллярные (радиус $5 \div 100$ нм); капиллярные (радиус $100 \div 1000$ нм); макрокапиллярные (радиусом не менее 1000 нм). Коррозионная стойкость цементного камня напрямую зависит от количества капиллярных пор, являющихся главными путями проникновения агрессивных сред в объем цементного камня [28–32]. Наиболее эффективным способом снижения количества капиллярных пор является уменьшение водоцементного отношения. Однако, низкое содержание воды затворения может привести к падению реологических характеристик бетонной смеси, а также к снижению степени гидратации портландцемента [33].

В работах [34–38] проведено исследование влияния пластифицирующих добавок на свойства и структурообразование мелкозернистого бетона. Установлено, что пластифицирующие добавки способствовали образованию более плотной структуры цементного камня бетона и, следовательно, повышению прочностных характеристик бетона при сохранении подвижности бетонной смеси, а также позволяют раскрывать весь потенциал применения минеральных добавок в цементных системах.

Известно [39–42], что минеральные добавки ускоряют гидратацию цемента и улучшают структурообразование цементного камня. Важную роль в процессах структурообразования цементного теста с активными минеральными добавками, помимо химического состава, играет их дисперсность. Установлено, что прочность и долговечность бетона, модифицированного минеральной добавкой, повышается с увеличением тонкости помола цемента при условии, что все зерна минеральной добавки равномерно покрыты тонкими пленками продуктов гидратации [43]. Высокая удельная поверхность модификаторов положительно воздействует на физико-химические показатели в контактной зоне раздела фаз. С образованием конденсационно-кристаллизационной структуры происходит рост поверхностей, родственных за счет структурного соответствия кристаллических решеток минералов вводимой добавки, и продуктов гидратации минералов цементного клинкера [41, 44]. Появляются активные центры в зоне контакта цемента с наполнителями, оказывающие содействие ускорению зарождения кри-

сталлов новообразований, увеличению их количества и некоторой ориентированности новой фазы относительно частичек наполнителя, что является причиной повышения адгезии наполнителя к вяжущему, которая является определяющей характеристикой эффективности его введения.

Таким образом, применение в составе цементных композитов модифицирующих добавок оказывает положительное влияние на процессы гидратации, структурообразования и твердения цементных систем. При этом применение различных минеральных и химических добавок в составе современных цементных бетонов является самым доступным и целесообразным способом повышения их технологических и физико-механических свойств.

1.2 Виды модификаторов цементных бетонов.

Классификация и функциональное назначение

Применение различных добавок в составе растворных и бетонных смесей с целью регулирования их технологических (подвижность, время схватывания, расслаивание и т.д.), а также технических свойств (прочность, плотность, пористость, гидрофобность, водонепроницаемость, коррозионная стойкость, морозостойкость и т. д.) широко используется в строительном материаловедении [45–56].

Классификация добавок для бетонных смесей в соответствии с ГОСТ 24211-2008 [57] представлена на рисунке 1.1. В целом, модифицирующие добавки подразделяют на химические и минеральные. В свою очередь, минеральные добавки, согласно ГОСТ Р 56592-2015 [58], подразделяют на активные и инертные. Инертными называют добавки, состоящие из дисперсных частиц, не обладающих какой-либо химической активностью в бетонных смесях. Активными считаются добавки, обладающие вяжущими, расширяющими или пуццоланическими свойствами.

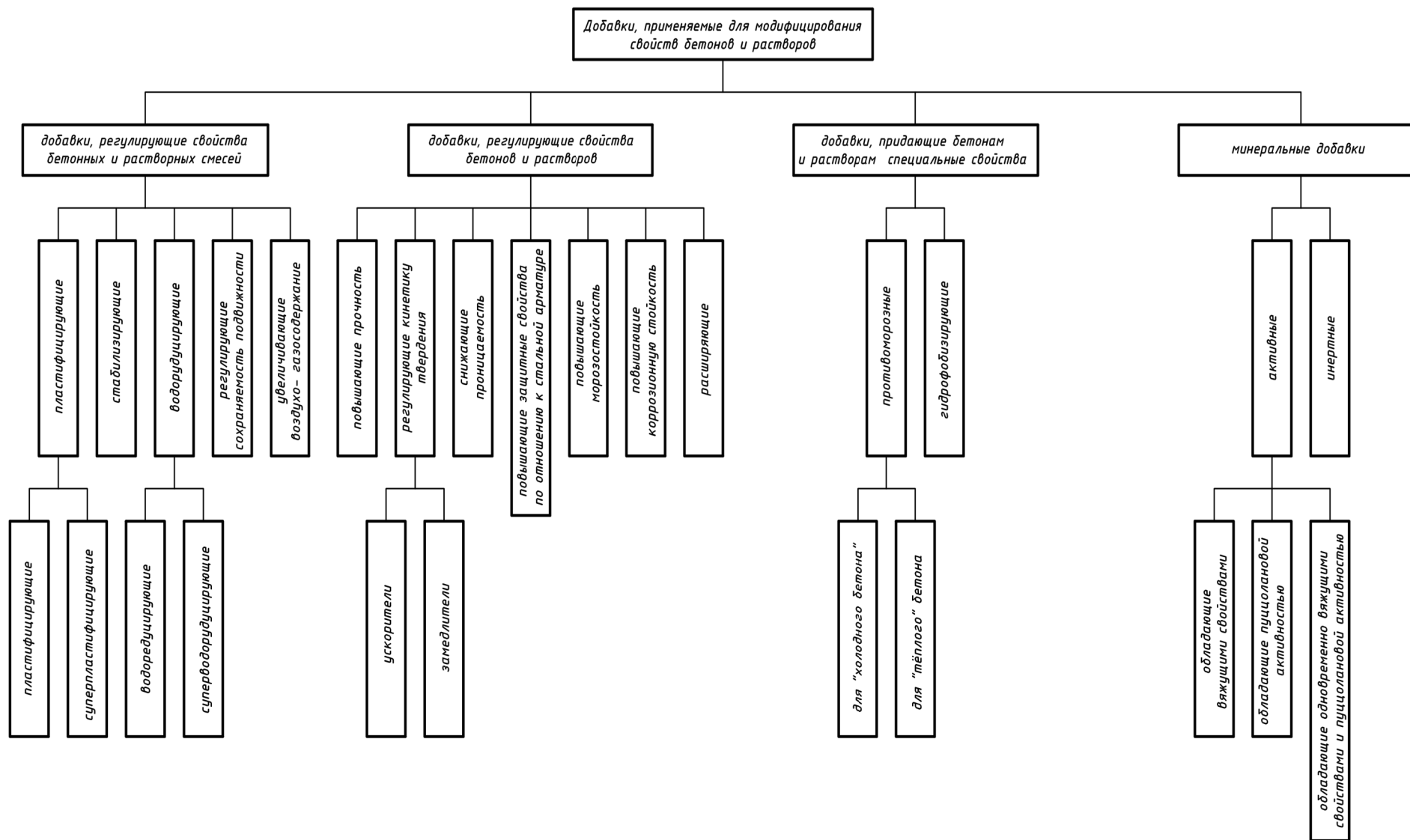


Рисунок 1.1 – Добавки, применяемые для модифицирования свойств бетонов

По происхождению минеральные добавки можно разделить на природные, техногенные и искусственные. К природным добавкам относят: цеолит [59–61], дунит [62, 63], вулканический пепел [64, 65], опоки [66, 67], известняки [68, 69] и др. Добавками техногенного происхождения являются: микрокремнезем [70–78], высокодисперсные золы ТЭС [69, 79–83], доменные гранулированные шлаки [84–90] и др. Искусственно изготовленной пуццолановой добавкой является метакаолин [91–95]. Рассмотрена возможность получения модифицирующих добавок на основе торфа [96, 97], карбонатных и гипсосодержащих шламовых отходов [98], керамзитовой пыли [99], отходов боя керамического кирпича [100], отходов вспученного перлитового песка [101].

Несмотря на широкий спектр применяемых добавок, объёмы добываемых и производимых на сегодняшний день минеральных добавок не в полной мере удовлетворяют потребностям строительной отрасли, что связано с территориальной ограниченностью, непостоянством состава и высокой стоимостью наиболее востребованных и эффективных модификаторов, в частности, микрокремнезема, метакаолина, зол и доменных гранулированных шлаков. Например, на территории Российской Федерации расположено всего около 3 % общемировых запасов каолинитовых мономинеральных глин [102], что объясняет высокую стоимость модификаторов на их основе, а также проведение исследований пуццоланической активности прокалённых глинистых минералов и возможности получения пуццолановых добавок из повсеместно распространённых глин [103–109]. Исследования [106, 110–113] показали, что активностью обладают не только каолинитовые, но и монтмориллонитовые, мусковитовые и иллитовые глины. В работах [114–116] представлены результаты исследований пуццоланической эффективности прокалённых молотых глин Оренбургской, Челябинской областей и Республики Татарстан с различным содержанием каолинита, а также при его отсутствии. Показано, что полиминеральные глинистые породы, прошедшие тепловую обработку, могут обладать активностью, не уступающей метакаолину. При этом данные породы являются повсеместно распространённым и доступным сырьём для производства минеральных добавок [117].

Согласно приведённой выше классификации (рисунок 1.1), добавки на основе карбонатных пород относятся к инертным. Однако вопрос инертности данного вида модификаторов не бесспорен. В ходе исследований [68, 98, 118, 119] установлено, что добавки на основе карбонатных пород приводят к образованию дополнительных центров кристаллизации новообразований и обеспечивают эпитаксиальное наращивание на них кристаллизующихся веществ разнообразной химико-минералогической природы (гидросиликаты кальция, гидраты АFm-фаз и др.), что способствует формированию кристаллизационных оболочек, срастанию частиц и, в целом, повышению прочности цементного камня. В работе [120] показано, что в наполненных цементных системах оптимальные условия для агломерации и срастания частиц могут быть достигнуты применением гидратационно активных микронаполнителей и сокращением расстояний между частицами за счет оптимальной гранулометрии и снижения водосодержания. В этом случае между частицами цемента или цемента и микронаполнителя, сближенными до минимальных расстояний, места контактов также могут являться активными зонами кристаллизации.

Помимо разработки новых модификаторов, большое значение приобретают исследования совместимости добавок различной природы (на основе принципов аддитивности и синергизма) при объединении их в комплексы. Согласно данным [121–123], эффективность добавок карбонатных пород увеличивается в присутствии алюмосиликатных компонентов, которыми могут служить дегидратированные полиминеральные глины. В связи с этим, актуальным направлением исследований является совместное использование термоактивированных глинистых и карбонатных пород в составе цементных бетонов.

Также важную роль при разработке составов цементных бетонов играют пластифицирующие добавки IV поколения на основе поликарбоксилатов и акрилатов, обладающих значительно более высокой эффективностью по сравнению с традиционными пластификаторами [124–128]. Существующий список модификаторов бетонов постоянно расширяется благодаря новым химическим продуктам, которые либо не были известны на момент разработки указанных стандартов, либо не применялись на практике в России из-за отсутствия производства.

1.3 Опыт и перспективы применения термоактивированных глин в цементных композитах и бетонах на их основе

Применение дегидратированных глинистых пород в составах бетонных смесей известно с древних времён. Например, для придания водостойкости бетонам древние китайцы, арабы, сирийцы и египтяне использовали кирпичную муку [129]. Толчёный кирпич использовался древними римлянами в качестве искусственной пуццоланы. В 1786 году известный французский химик Шапталь подтвердил наличие гидравлических свойств у кирпичной муки. Он предложил получать пуццолановые добавки путем обжига железистых глин. Над исследованием и созданием искусственных пуццоланов работали ученые во Франции и Германии. В частности, в первой половине девятнадцатого века Вика доказал, что глинозем и кремнезём в аморфном состоянии обладают пуццолановыми свойствами.

В ходе экспериментальных исследований, реализованных еще в тридцатые годы XX века, было выявлено [130], что при обжиге каолинитовых глин при температуре 700–800 °С они приобретают более высокую пуццолановую активность, чем карадагский трасс. Карадагский трасс представляет собой залежи рыхлого пуццолана вулканического массива Карадаг на восточном побережье Крыма, которые были открыты В. Круссером в 1905 году. Эта порода является аналогом итальянского пуццоланового вулканического минерала, введение которого в состав цементного камня позволяет увеличить его прочность и стойкость к воздействию морской воды. Карадагский трасс с 1927 г. до начала Великой Отечественной войны доставлялся морем в Новороссийск, где его перемалывали и использовали при производстве цемента.

Исследования, проведенные еще в 30-40 гг. XX века [109], показали, что из 207 месторождений глинистых пород СССР только 24 породы оказались инертными после термической обработки. При этом из 12 пород, обладающих наибольшей активностью, только три относились к каолинитовым.

Однако широкое распространение минеральные добавки на основе термоактивированных глин в то время так и не получили. В ходе коррозионных испытаний цементных композитов, содержащих добавки прокалённой каолиновой глины в количестве 20÷50 % от массы вяжущего, было установлено снижение их сульфатостойкости [131, 132]. При этом, еще в 1941 году, работая над созданием сульфатостойкого портландцемента с добавками обожженных глин И.С. Канцельпольский установил, что введение в его состав 20 % каолиновых глин, прошедших тепловую обработку при температуре до 750 °С, снижает сульфатостойкость цементных композитов, а при введении добавок каолиновых глин, прокалённых при температуре более 900 °С, – повышает [133]. С учетом того, что обжиг глин при более высоких температурах существенно увеличивал расход топлива, снижая их привлекательность по сравнению с добавками на основе промышленных отходов, Академией наук СССР было принято решение об ограничении применения цемента с добавками обожжённых каолиновых глин при строительстве сооружений, находящихся в контакте с минерализованными водами.

К настоящему времени достаточно широко исследованы пуццолановые свойства мономинеральных каолиновых глин после обжига (метакаолина). Первое применение метакаолина в качестве минеральной добавки к цементным бетонам было осуществлено в 1962 году в Бразилии. При этом широкое применение метакаолина как минеральной добавки началось с середины 1990 годов. В связи с ограниченностью общемировых запасов каолиновых глин [102] в последние годы возрос интерес к исследованиям, направленным на получение минеральных модификаторов на основе термоактивированных полиминеральных глин.

Основными минералами в составе глин являются водные алюмосиликаты. По минералогическому составу глины могут быть мономинеральными и полиминеральными. К мономинеральным относятся глины, фазовый состав которых представлен преимущественно одним минералом (монтмориллонит, каолинит, иллит). Полиминеральными считаются породы, в которых присутствуют различные виды минералов, а также примеси кварца, карбонатов и др.

Глинообразующие минералы представлены каолиновой, монтмориллонитовой, аллофановой и иллитовой группами. К каолиновой группе относятся минералы: каолинит, накрит, диккит, галлуазит и метагаллуазит. Монтмориллонитовая группа представлена: монтмориллонитом, бейделлитом, сапонитом, соконитом, нотронитом и гекторитом. Иллитовая группа состоит из гидромусковитовых, гидробиотитовых и др. минералов [121]. Минералы аллофановой группы аморфны, гелеобразны и обычно не имеют определенного химического состава или формы.

В глинистых минералах вода может находиться в свободном, адсорбционном, кристаллизационном, цеолитном и конституционном состоянии. Свободная вода – вода, которая содержится в порах минералов; адсорбционная – между пакетами слоистых минералов и на их поверхности; кристаллизационная – в решетке кристаллов минералов; цеолитная вода входит в состав молекулы минерала, но не входит в его химический состав; конституционная вода находится в кристаллической решетке минералов в виде гидроксильной группы [114]. Свободная, адсорбционная и цеолитная вода относятся к химически несвязанной воде, а кристаллизационная и конституционная – к химически связанной.

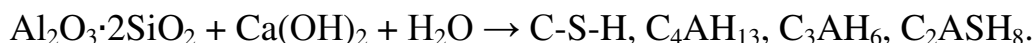
Тепловое воздействие на глинистые породы приводит к принципиальным изменениям их качественного состояния [134–137]. Например, вода, находящаяся в свободном состоянии, начинает испаряться при температуре около 100 °С. При температуре около 200 °С происходит потеря адсорбционной воды; удаление кристаллизационной воды происходит при 300-400 °С. Температура удаления конституционной воды может колебаться от 350 до 1000 °С [114]. В процессе дегидратации кристаллическая структура минералов меняется – она может перейти в другие формы или полностью разрушиться (аморфизация). Повышенной активностью отличаются первоначальные продукты терморазрушения глинистых минералов с сохранившейся первоначальной (метастабильной) кристаллической решеткой [114].

Активность глин зависит от строения кристаллической решетки и убывает от каолинита к гидрослюдам. Наиболее активной пуццолановой добавкой является метакаолин, полученный обжигом мономинеральных каолинитовых глин с

содержанием каолинита не менее 90 %. Высокая пуццолановая активность метакаолина обусловлена большим содержанием активного глинозема – почти в равной пропорции с активным кремнеземом [138]. Тепловая обработка повышает активность глинистых пород в ряду иллитовых/мусковитовых → монтмориллоновых → каолинитовых глин [106].

Дегидратация минералов каолинита начинается при температурах 450-500 °С [139]. При этом наибольшая активность мономинеральных каолинитовых глин достигается при температуре обжига 800 °С, что объясняется наибольшей активностью кремния и конденсацией кремнезёма [140]. Пуццоланическая активность метакаолина прямо пропорционально зависит от содержания в нем ионов алюминия в неустойчивой координации V по кислороду и уменьшается в ряду Al(V) → Al (IV) → Al (VI) [141].

Активность метакаолина также зависит от режима помола [142–146]. Высокую активность метакаолин приобретает при помоле до удельной поверхности от 12 до 30 м²/г. Согласно данным [142], при увеличении содержания трехкальцевого алюмината в фазовом составе портландцемента эффективность метакаолина повышается. Это происходит вследствие образования этtringита и гидроалюминатов кальция с выделением тепла, что, в свою очередь, повышает скорость протекания пуццолановой реакции. В общем случае реакция взаимодействия имеет вид [1]:



Известно [139, 140], что полное связывание Ca(OH)₂ происходит при дозировке метакаолина 15 ÷ 40 % от массы портландцемента. Введении 5 % метакаолина от массы портландцемента ускоряет его гидратацию на 10 и 30 % для, соответственно, алита C₃S и белита C₂S. Метакаолин также повышает концентрацию химически связанной воды, что говорит об образовании фазовом составе цементного камня высокоосновных и метастабильных гидроалюминатов кальция типа C₄AH₁₉.

Однако использование метакаолина в качестве минеральной добавки в промышленном производстве цементных бетонов недостаточно развито из-за огра-

ниченного числа месторождений чистых мономинеральных глин и, как следствие, высокой стоимости модификаторов на его основе. Это также объясняет повышенный интерес учёных, направленный на поиск способов применения полиминеральных глинистых пород в составах цементных бетонов. В последние годы количество исследований свойств полиминеральных глинистых пород, в том числе термоактивированных, только увеличивается, причём данная тенденция наблюдается не только в Российской Федерации, но и во всем мире.

Доказано [121], что отдельные полиминеральные глинистые породы после тепловой обработки повышают степень гидратации портландцемента не хуже, чем мономинеральные каолиновые. При этом активность данных пород зависит не только от глинистых минералов, но и от отдельных примесей (кальцита, магнезита, гипса и т.п.), а также от наличия возможного синергетического эффекта. В работе [112] показано, что цементные композиты с добавками хлоритовой глины, обожженной при температуре 1200 °С, обладают прочностью, не уступающей композитам с добавками каолиновых глин, обожженных при температуре 800 °С.

Ещё одним важным параметром, влияющим на свойства получаемого дегидратированного глинистого сырья, является скорость подъема температуры при обжиге. Проведённый анализ работ [18, 64, 113, 147, 148, 149] не даёт однозначного ответа в вопросе понимания наиболее оптимальной скорости набора температуры и длительности обжига. Так, скорость подъема температуры в работе [41] составляла 10 °С/мин. В работе [147] обжиг каолиновой, иллитовой и хлоритовой глин проводился способом окислительного обжига при 800÷1200 °С и охлаждении до 100 °С в течение 8–12 часов; при этом скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин. Тейлор Х. утверждает [18], что медленный набор температуры во время обжига глины приводит к образованию менее активных фаз. Бридсон Д. и его коллеги пришли к выводу [149], что медленный подъем, напротив, сохраняет упорядоченную слоистую структуру, а быстрый подъем температуры приводит к расслаиванию частиц.

В своей работе Скибстед Й. [113] описывает опыты по тепловой обработке глинистых пород в течение 0,5 секунд. Обжиг производился в трубе с раскалённым воздухом, сквозь которую пропускались дисперсные частицы глины. Установлено, что в отличие от обжига в течение 1 часа, быстрый обжиг позволяет повысить активность породы в ранние сроки твердения цементного камня (3-7 суток). При этом разница между прочностными показателями к 28 суткам твердения минимальна. Также отмечается [113], что короткое и неконтролируемое время пребывания глинистых частиц под действием высоких температур, характерное для быстрого обжига, означает, что прокаливание может быть несовершенным и возможно получение недегидроксилированного материала, а также перегоревшего или спеченного материала одновременно. При этом установлено, что активность глинистых пород в большей степени зависит от фазового состава исходной породы, размера её частиц и содержания влаги.

В работе [123] приведены результаты исследования влияния комплексных минеральных добавок на основе смесей термоактивированных каолинитовых, гидрослюдисто-каолинитовых, полиминеральных глин и карбонатных пород на свойства тяжёлых бетонов. Разработаны составы тяжёлых бетонных смесей, соответствующих марке по удобоукладываемости П2 и классу бетона по прочности на сжатие В30÷В35. Установлено, что эффективность комплексных добавок зависит от температуры и скорости её подъёма, а также времени обжига. Определены оптимальные режимы термоактивации смесей, содержащих: каолинитовую глину – 720 °С в течение 1 часа, гидрослюдисто-каолинитовую глину – 700 °С в течение 2 часов, полиминеральную – 800 °С в течение 3 часов. Оптимальная скорость нагрева при обжиге каолинитовых глин – 10 °С/мин, а для полиминеральной – 3 °С/мин. Оптимальная концентрация комплексных добавок в составе тяжёлых бетонов – 5÷10 % от массы вяжущего.

Таким образом, анализ литературных источников свидетельствует о целесообразности разработки модифицирующих добавок на основе широко распространённых полиминеральных глинистых пород для получения эффективных составов цементных смесей и бетонов на их основе.

1.4 Анализ минерально-сырьевой базы Республики Мордовия

Республика Мордовия находится в центре европейской части Российской Федерации, в восточной части Восточно-Европейской равнины. Регион обладает запасами полезных ископаемых, связанных с приповерхностным залеганием и выходами на поверхность пород каменноугольной, меловой, палеогенной, неогенной и четвертичной систем [117]. На территории Мордовии разведано около 160 месторождений, представленных, в основном, нерудным сырьём: песками, карбонатными и глинистыми породами (рисунок 1.2).

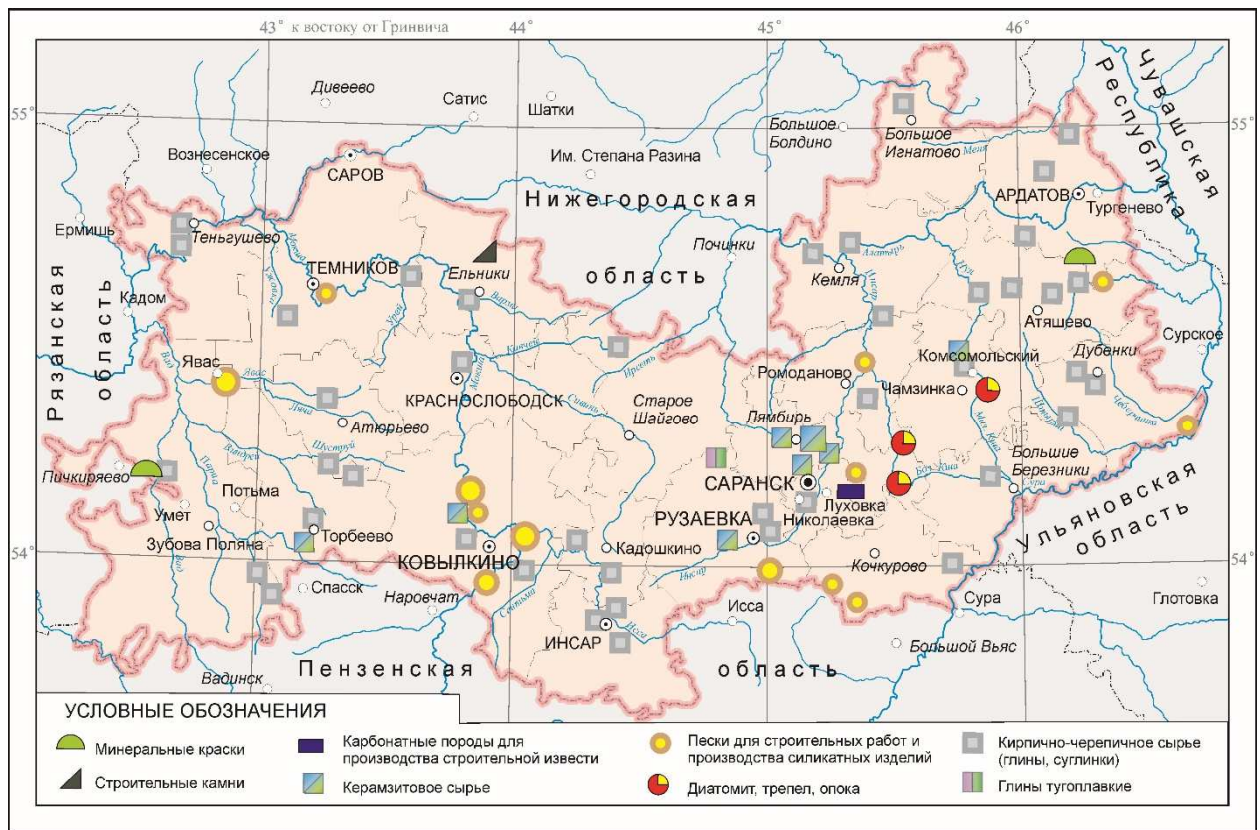


Рисунок 1.2 – Полезные ископаемые Республики Мордовия [117]

В Республике, как и во многих регионах РФ, наблюдается дефицит природных запасов крупного заполнителя. Территориальным балансом учтено три месторождения щебня и гравия – Будаевское, Кабаевское и Уркатское. Полезная толща сложена доломитами и известняками гжельского яруса. При этом сырьё, добываемое на данных месторождениях, характеризуется крайне изменчивыми показателями физико-механических свойств и химического состава [117], и не

соответствует требованиям ГОСТ 8267-93 [150]. В связи с этим щебень в республику поставляется из Рязанской, Владимирской, Челябинской областей и других регионов РФ.

Песчаные залежи представлены отложениями, приуроченными к древнеаллювиальным, флювиогляциальным образованиям с большим количеством глинистых частиц, неогеновым палеодолинам или прибрежно-морским палеогеновым и альбским осадкам с преобладающим классом крупности зёрен около 0,63 мм. Добыча песков ведётся во многих районах республики и представлена, в основном, мелко- и среднезернистыми породами. Однако для получения песка, пригодного для использования в качестве мелкого заполнителя в бетонах, необходимо их обогащение (удаление пылевато-глинистых частиц). Из 36 месторождений только восемь пригодны для использования в составах бетонных смесей без предварительного обогащения.

Геологическое строение месторождений карбонатных пород республики Мордовия представлено верхнекаменноугольными отложениями, осадками батского яруса и четвертичными образованиями [117]. Полезная толща сложена доломитами и известняками гжельского яруса. Федеральное значение из разведанных минеральных полезных ископаемых республики имеет Алексеевское месторождение мергельно-меловых пород, пригодных для производства портландцемента. Данное месторождение расположено в Чамзинском районе Республики Мордовия. Также на территории республики ведётся добыча доломитовой муки (Новошаловское месторождение, расположенное в Ельниковском районе) и мела (Атемарское и Атяшевское месторождения, расположенные, соответственно, в Лямбирском и Атяшевском районах).

На территории Республики Мордовия отсутствуют запасы мономинеральных глинистых пород. Однако имеется около 50 месторождений полиминеральных глинистых пород, используемых при производстве керамических строительных изделий [117]. При этом глинистые породы, в том числе термоактивированные, практически не используются в составах цементных бетонов, изготавлива-

емых на предприятиях республики. Проведение исследований в данном направлении позволит расширить область применения минерально-сырьевой базы региона.

Анализ минерально-сырьевой базы Республики Мордовия показал, что в регионе ощущается недостаток крупного заполнителя для производства бетона, а также качественных строительных песков. Потребность в данном сырье частично удовлетворяется за счёт ввоза из других регионов, однако это приводит к повышению себестоимости бетонных смесей. Для достижения наибольшей эффективности производимых на территории республики бетонных изделий требуется более полное использование сырьевой базы региона. Одним из наиболее перспективных способов решения данной проблемы является производство мелкозернистых бетонных смесей, содержащих в своём составе минеральные добавки на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород, замена которыми других видов наиболее широко востребованных минеральных добавок (метакаолин, микрокремнезем) позволит получать цементные бетоны класса по прочности не ниже В50 при использовании мелких природных песков Республики Мордовия.

1.5 Выводы по главе 1

Проведенный анализ литературных источников по вопросам формирования состава, структуры и свойств модифицированных мелкозернистых бетонов позволяет сделать следующие выводы:

1. Применение минеральных и химических добавок в составе современных цементных бетонов является наиболее доступным способом повышения их технологических и физико-механических свойств;

2. Одним из перспективных направлений создания эффективных мелкозернистых бетонов является использование в их составе местных сырьевых ресурсов, в том числе термоактивированных полиминеральных глин, а также их комплексов с карбонатными породами;

3. При совместном обжиге глинистых и карбонатных пород возникает синергетический эффект, который проявляется в повышении физико-технических свойств цементных бетонов, модифицированных комплексными добавками на основе вышеуказанного сырья. Однако эффект повышения свойств существенно зависит от вида глинистого сырья (каолинитовое, гидрослюдисто-каолинитовое, полиминеральное), скорости нагрева при обжиге, удельной поверхности получаемых добавок и др., что не позволяет использовать разработанные ранее технологические регламенты получения комплексных добавок для минерального сырья других месторождений. Кроме того, на сегодняшний день недостаточно изучено влияние добавок на основе термоактивированного глинистого сырья, а также их комплексов с карбонатными породами, на свойства самоуплотняющихся бетонных смесей и мелкозернистых бетонов на их основе, в том числе получаемых при использовании мелких природных песков;

4. Для получения самоуплотняющихся бетонных смесей, модифицированных минеральными добавками на основе глинистых пород, необходимо использование пластификаторов, наиболее эффективными из которых на сегодняшний день являются поликарбоксилатные суперпластификаторы. Однако число исследований о влиянии данных разжижителей на свойства мелкозернистых модифицированных цементных бетонов с комплексными добавками на основе глинистых и карбонатных пород, в том числе различного химико-минералогического состава, ограничено.

Принимая во внимание результаты проведенного литературного обзора в области получения самоуплотняющихся бетонных смесей и модифицированных цементных бетонов на их основе, была предложена рабочая гипотеза и сформулированы цель и задачи исследования.

Рабочая гипотеза заключается в том, что на основе полиминеральных глинистых пород, а также комплексов глинистых и карбонатных пород, за счет оптимально-подобранных режимов их термоактивации, могут быть получены эффективные минеральные добавки, позволяющие сместить баланс между гидратными фазами модифицированного цементного камня в сторону увеличения низ-

коосновных гидросиликатов кальция, что, как следствие, при использовании оптимальных концентраций добавок в составе мелкозернистых бетонов будет способствовать повышению их физико-механических и реотехнологических характеристик.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Применяемые материалы и их свойства

Исследования производились на портландцементе класса ЦЕМ I 42,5Б производства АО «Мордовцемент» (Ц1) и ЦЕМ I 42,5Н АО «Серебряковцемент» (Ц2), отвечающих требованиям ГОСТ 31108-2020 [151]. Основные физико-механические характеристики портландцементов (тонкость помола, нормальная плотность и сроки схватывания, прочность при сжатии (активность)) определялись согласно ГОСТ 310.1-76 [152], ГОСТ 310.2-76 [153], ГОСТ 310.3-76 [154], ГОСТ 310.4-81 [155]. Физико-механические показатели, а также химический и минералогический состав используемых портландцементов Ц1 и Ц2 представлены, соответственно, в таблицах 2.1 и 2.2.

По результатам качественного анализа дифрактограммы, представленной на рисунке 2.1, в применяемом портландцементе Ц1 установлено присутствие основных кристаллических клинкерных фаз:

- алит (Ca_3SiO_5 (C_3S)) двух модификаций с набором пиков в области углов $2\theta = [\dots; 29,274; \dots; 32,070; 32,438; \dots; 34,214; \dots; 51,599^\circ; \dots]$, соответствующих межплоскостным расстояниям $d = [\dots; 3,048; \dots; 2,789; 2,758; \dots; 2,619; \dots; 1,770 \text{ \AA}; \dots]$;

- белит ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$)) – $2\theta = [\dots; 32,070; 32,438; 32,830; \dots; 34,214; \dots; 41,146^\circ; \dots]$ и $d = [\dots; 2,789; 2,758; 2,726; \dots; 2,619; \dots; 2,192 \text{ \AA}; \dots]$;

- браунмиллерит ($\text{Ca}_2(\text{FeAl})\text{O}_5$ (C_4AF)) – $2\theta = [11,983; \dots; 32,070; 33,370; 33,690; \dots; 47,110^\circ; \dots]$ и $d = [7,380; \dots; 2,789; 2,683; 2,658; \dots; 1,927 \text{ \AA}; \dots]$.

В качестве мелкого заполнителя использовались следующие виды песка:

- стандартный монофракционный Вольский песок;
- песок Вьяского месторождения Республики Мордовия с нормированным зерновым составом, соответствующим требованиям ГОСТ 6139-2020 [156] к монофракционным пескам;

- песок Болотниковского месторождения Республики Мордовия, добываемый ООО «Неон-Строй», с модулем крупности $M_{кр}=1,8$ (таблица 2.3).

Таблица 2.1 – Показатели качества портландцемента Ц1 (ЦЕМ I 42,5Б производства АО «Мордовцемент»)

Наименование показателя		Нормативные значения по ГОСТ 31108-2020	Фактические значения
Строительно-технические свойства цемента			
Прочность при сжатии, МПа,	2 сут.	Не менее 20	25,4
	28 сут.	Не менее 42,5 Не более 62,5	50,2
	после ТВО (I группа)	Более 27,0	37,4
Начало схватывания, мин		Не ранее 60	167
Конец схватывания, мин		Не нормировано	221
Удельная поверхность, м ² /кг		Не нормировано	409
Тонкость помола остаток на сите № 008, %		Не нормировано	0,6
Нормальная плотность цементного теста, %		Не нормировано	26,3
Равномерность изменения объёма, мм		Не более 10	0,1
Потери при прокаливании (ППП), %		Не более 5,0	3,03
Нерастворимый остаток (НО), %		Не более 5,0	0,67
Содержание оксида серы (SO ₃), %		Не более 4,0	3,27
Содержание оксида магния (MgO), %		Не более 5,0	1,15
Содержание хлорид-иона Cl ⁻ , %		Не более 0,1	0,013
Химический состав клинкера			
Оксид кальция CaO, %		CaO/SiO ₂ не менее 2,0	66,20
Оксид кремния SiO ₂ , %			21,26
Оксид алюминия Al ₂ O ₃ , %		Не нормировано	5,24
Оксид железа Fe ₂ O ₃ , %		Не нормировано	4,42
Оксид магния MgO, %		Не более 5,0	1,29
Оксид серы SO ₃ , %		Не нормировано	0,58
Щёлочные оксиды (в пересчёте на Na ₂ O), %		Не нормировано	0,85
3. Минералогический состав клинкера (расчётный)			
Трёхкальциевый силикат (C ₃ S), %		Не нормировано	65,72
Двухкальциевый силикат (C ₂ S), %		Не нормировано	11,38
Суммарное содержание C ₃ S + C ₂ S от массы клинкера		Не менее 2/3	79,1
Четырёхкальциевый алюмоферрит (C ₄ AF), %		Не нормировано	6,68
Трёхкальциевый алюминат (C ₃ A), %		Не нормировано	13,45
Санитарно-эпидемиологические свойства цемента			
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов в цементе (A _{эфф.}), Бк/кг		Не более 370	73,3

Таблица 2.2 – Показатели качества портландцемента Ц2 (ЦЕМ I 42,5Н производства АО «Серебряковцемент»)

Наименование показателя		Нормативные значения по ГОСТ 31108-2020	Фактические значения
Строительно-технические свойства цемента			
Прочность при сжатии, МПа,	2 сут.	Не менее 20	22,64
	28 сут.	Не менее 42,5 Не более 62,5	49,83
Начало схватывания, мин		Не ранее 60	145
Конец схватывания, мин		Не нормировано	223
Удельная поверхность, м ² /кг		Не нормировано	357
Тонкость помола остаток на сите № 008, %		Не нормировано	97,3
Нормальная плотность цементного теста, %		Не нормировано	25,75
Химический и минералогический состав клинкера			
Трехкальциевый силикат (C ₃ S), %		Не нормировано	70,1
Двухкальциевый силикат (C ₂ S), %		Не нормировано	9,0
Суммарное содержание C ₃ S + C ₂ S от массы клинкера		Не менее 2/3	79,1
Четырехкальциевый алюмоферрит (C ₄ AF), %		Не нормировано	12,6
Оксид магния (MgO), %		Не более 5,0	1,74
Трехкальциевый алюминат (C ₃ A), %		Не нормировано	5,7
Массовое отношение CaO/SiO ₂		Не менее 2,0	3,1
Химический состав цемента			
Потери при прокаливании (ППП), %		Не более 5,0	1,15
Оксид серы (SO ₃), %		Не более 3,5	2,71
Нерастворимый остаток (НО), %		Не более 5,0	0,44
Оксид магния (MgO), %		Не более 5,0	1,41
Оксид натрия (Na ₂ O), %		Не нормировано	0,28
Оксид калия (K ₂ O), %		Не нормировано	0,45
Содержание хлорид-иона Cl ⁻ , %		Не более 0,1	0,026
Санитарно-эпидемиологические свойства цемента			
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов в цементе (A _{эфф.}), Бк/кг		Не более 370	37,76±10,7

Таблица 2.3 – Гранулометрический состав песка Болотниковского месторождения Республики Мордовия

№ п/п	Остаток на ситах	Размер сит, мм						
		5,0	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	менее 0,16
1	частные, %	0	0,9	4,3	12,3	43,1	32,4	7,0
2	полные, %	0	0,9	5,2	17,5	60,6	93,0	100,0

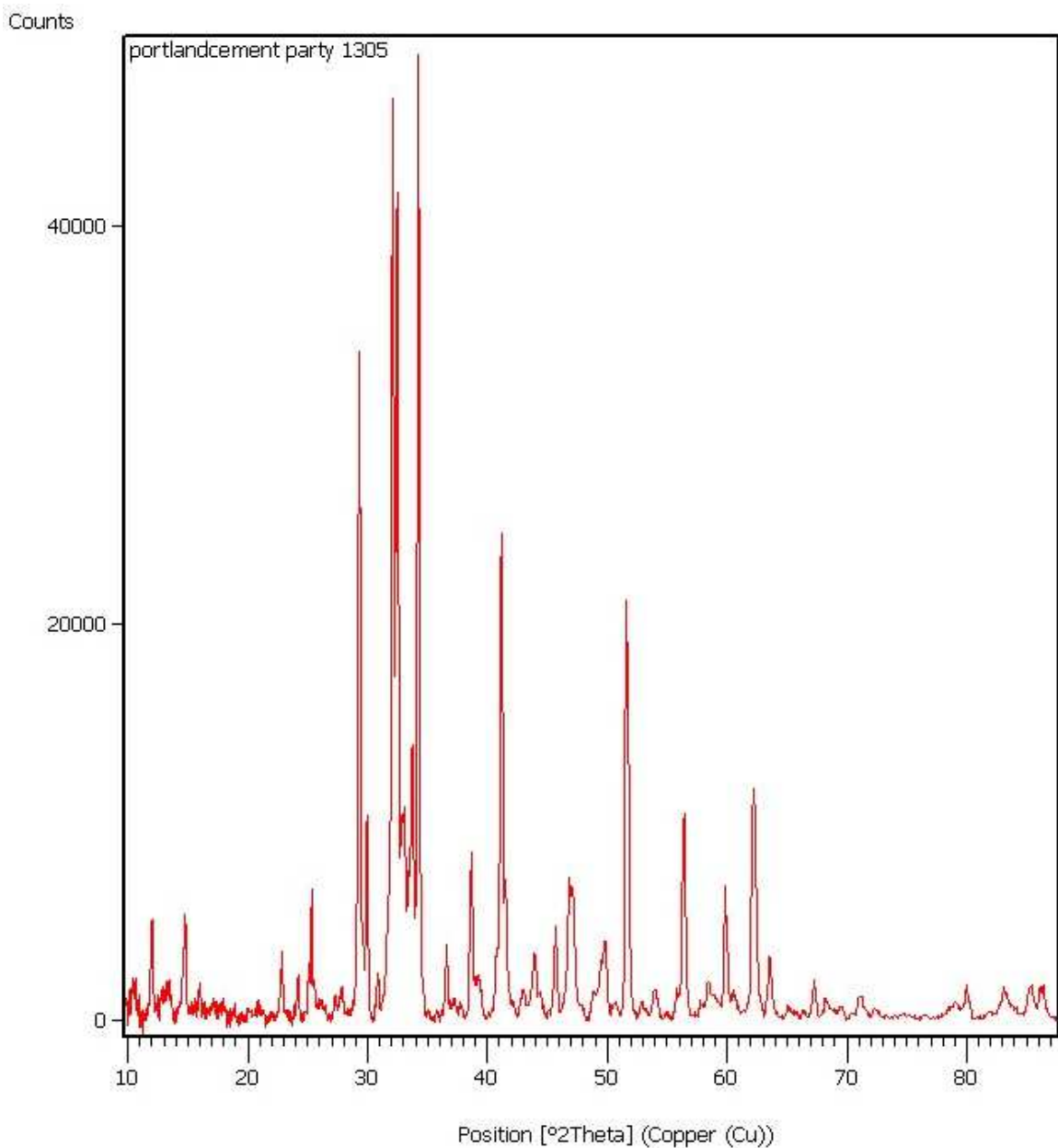


Рисунок 2.1 – Дифрактограмма порошка портландцемента Ц1

В качестве пластифицирующих добавок использовались:

- Melflux 5581 F производства BASF Construction Solutions (Troostberg, Германия) – порошковый продукт, полученный методом распылительной сушки на основе модифицированного полиэфиркарбоксилата. Действие пластификаторов Melflux основано на совокупности электростатического и стерического (пространственного) эффектов. Стерический эффект достигается с помощью боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилатного эфира, что объясняет более сильное и продолжительное водоредуцирующее и пластифицирующее действие данных разжижителей [157]. Основные технические характеристики суперпластификатора Melflux 5581 F представлены в таблице 2.4;

- STACHEMENT 2000 производства ЗАО «Стахема-Волга» (Тольятти, Россия) – высокоэффективный жидкий гиперпластификатор, изготовленный на основе поликарбоксилатов;
- «ХИДЕТАЛ-ГП-9» бета «Г» производства ООО УК ГП «СКТ-Стандарт» (Новозыбков, Россия) – суперпластификатор 5-го поколения (гиперпластификатор) на основе эфиров поликарбоксилатов для товарных бетонов;
- ReoTeck AS1000 производства ООО «Евросинтез» (Москва, Россия) – суперпластификатор для бетона, полимерная добавка на основе лигносульфонатов и поликарбоксилатов;
- SikaPlast® E-4 производства ООО «Зика» (Волгоград, Россия) – водная композиция модифицированных лигносульфонатов и поликарбоксилатных эфиров;
- СП-3 производства АО «Полипласт» (Москва, Россия) – суперпластификатор и суперводоредуцирующая добавка; представляет собой смесь натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы, лигносульфонатов технических, промышленной смеси тиосульфата и роданида натрия.

Таблица 2.4 – Технические характеристики суперпластификатора Melflux 5581 F

Показатель	Значение показателя
Химическая основа	поликарбоксилат
Метод получения	распылительная сушка из раствора, полученного в результате поликонденсации
Форма	порошок
Цвет	желтоватый
Насыпная плотность, г/дм ³	300÷600
Снижение водосодержания, %, более	30
Потери при нагревании, мас. %	макс. 2,0
pH 20%-го раствора при t = 20 °С	6,5÷8,5
Рекомендуемая дозировка (мас. % на вес вяжущего)	0,05÷1,0
Рекомендуемое вяжущее	портландцемент

Для оценки эффективности разрабатываемых минеральных добавок с имеющимися аналогами использовался метакаолин марки МКЖЛ-2 производства

ООО «Пласт-Рифей». Технические характеристики метакаолина представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Технические характеристики метакаолина МКЖЛ-2

Наименование параметров	Норма для сорта МКЖЛ-2
Химический состав	
Содержание Al ₂ O ₃ , %	42-43
Содержание SiO ₂ , %	53-54
Содержание Fe ₂ O ₃ , %	0,4-0,8
Содержание TiO ₂ , %	0,3-0,5
Содержание K ₂ O, %	0,8-1,1
Содержание Na ₂ O, %	0,05
Содержание CaO, %	0,15
Физико-химические свойства	
Потери при прокаливании (п.п.п.), %, не более	1,5
Массовая доля остатка на сетке №0,080, %, не более	0,5
Массовая доля остатка на сетке №0,040, %, не более	6,0
Степень аморфизации каолина (по исчезновению на дифрактограммах максимальных отражений каолинита 7,15-7,20; 3,57-3,58 и 2,55-2,57)	отсутствуют
Пуццолановая активность, (мг Са(ОН) ₂ / г. метакаолина), не менее	1200
Удельная поверхность, см ² /г, не менее	16500
Насыпная плотность, кг/м ³ , в пределах	250-350
Содержание влаги, %, не более	1,0

В качестве исходного сырья для получения минеральных добавок использовались глинистые породы Республики Мордовия следующих месторождений:

- Старошайговское (с. Старое Шайгово);
- Макаровское (с. Макаровка);
- Рузаевское (с. Левжа, АО «Керамик»);
- Саранское (д. Поповка);
- Никитское (северо-западная окраина г. Саранск);
- Кочкушское (с. Кочкуши).

Карбонатные породы были отобраны из следующих месторождений Республики Мордовия:

- Атемарское (с. Атемар);
- Ельниковское (с. Будаево).

2.2 Методы исследований и применяемое оборудование

Технология изготовления образцов. Взвешивание компонентов цементных вяжущих и бетонов на их основе производилось на лабораторных весах с точностью до 0,01 г. После взвешивания осуществлялось сухое смешивание портландцемента с исследуемыми добавками с последующим затворением водой. Далее бетонную смесь укладывали в формы, смазанные машинным маслом. Извлечение образцов производили через 24 часа. Распалубленные образцы помещали в камеру нормального твердения до достижения ими возраста, требуемого проводимыми испытаниями. Приготовление цементного теста производилось согласно ГОСТ 310.3-76 [154], бетонной смеси – ГОСТ 7473-2010 [158].

Химический состав глинистых и карбонатных пород исследовался методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, сущность которого заключается в исследовании спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением с установлением количественного элементного состава пробы вещества с учетом его зависимости от интенсивности флуоресцентных линий химических элементов. В качестве испытательного оборудования использовался последовательный рентгенофлуоресцентный волновой спектрометр ARL Perform'X 4200 (Rh K_{α} -излучение), предназначенный для качественного и количественного анализа элементного состава материалов в диапазоне анализируемых элементов от F до U.

Минералогический состав исследовался с применением метода порошковой рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ (РФА)). Методика исследования заключалась в следующем: подготовленные пробы исследуемого материала помещались в круглые держатели с верхней загрузкой внутренним диаметром 32 мм и глубиной 2,5 мм с последующим выравниванием исследуемой поверхности. Рентгеноструктурные измерения проводились на автоматизированном дифрактометре «Empyrean» компании PANalytical (Нидерланды) с вертикальным гониометром в излучении медного анода с никелевым фильтром, обеспечивающим совместно с монохроматором на вторичном пучке подавление фона и спектральной линии K_{β} . Съемка осуществлялась в геометрии по Бреггу-

Брентано (θ - 2θ сканирование) с использованием спектрального дублета Cu $K_{\alpha 1,2}$ со средневзвешенной длиной волны $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. Дифрактограммы для фазового анализа снимались с применением двухкоординатного полупроводникового детектора PIXcel^{3D}, работающего в режиме линейного детектора.

Качественный фазовый анализ проводился в полуавтоматическом режиме с использованием программы HighScore Plus, сопряженной с базой Международного центра дифракционных данных ICDD PDF-2. При этом осуществлялся поиск соответствия между положением и интенсивностью рефлексов образца и карточкой соответствующего стандарта. Уточнение полученных результатов производилось в ручном режиме.

Для уточнения концентрации и основных структурных характеристик найденных фаз (параметры кристаллографической ячейки; параметр Марча-Долласа [159], зависящий от текстуры и формы кристаллитов; средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и средняя величина микродеформаций [160]) использовался полнопрофильный анализ по Ритвельду (количественный рентгенофазовый анализ) [161–163]. Суть метода заключается в расчете теоретической модели дифрактограммы по структурным моделям фазовых компонентов анализируемого вещества и сведении рассчитанного профиля модельной дифрактограммы к экспериментальному при варьировании профильных и структурных параметров и оценке степени невязки методом наименьших квадратов. Качество описания профиля дифракционных линий фаз определялось величиной R_B , учитывающей суммарное отклонение расчетных точек профиля от экспериментальных [163]:

$$R_B = \frac{\sum_{i=1}^N |I_{\text{э}i} - I_{\text{т}i}|}{\sum_{i=1}^N I_{\text{э}i}}, \quad (2.1)$$

где $I_{\text{э}i}$ – значение измеренной интегральной интенсивности i -го максимума,

$I_{\text{т}i}$ – расчетная интегральная интенсивность того же максимума.

Точность описания профиля дифрактограммы определялась величиной критерия качества подгонки GoF (Goodness of Fit), который фактически является критерием χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N w_i (I_{\text{теор.}} - I_{\text{эксп.}})^2}{n-p}, \quad (2.2)$$

где $I_{\text{теор.}}$ – рассчитанная интенсивность в i -й точке дифрактограммы;

$I_{\text{эксп.}}$ – измеренная интенсивность в той же точке;

n – число измерений;

p – число расчетных параметров;

w_i – весовой коэффициент (обычно равный $1/I_{\text{эксп.}}$).

Анализ процессов дегидратации глинистых минералов проводился с применением метода синхронного термического анализа (СТА). Данный метод основан на термическом воздействии на вещество и регистрации химических и физических превращений в системе (измерение потери массы, измерение выделившейся или поглощенной теплоты, измерение разности температур исследуемого вещества и эталона и др.). Для проведения исследований использовался термогравиметрический анализатор TGA/DSC1 (Швейцария), который помимо данных об изменении массы образца в автоматическом режиме предоставляет информацию о происходящих в нем тепловых процессах – сигнал дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При проведении термического анализа (ТГ) скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин. Технические характеристики термогравиметрического анализатора TGA/DSC1 представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Технические характеристики термогравиметрического анализатора TGA/DSC1

Показатель		Значение показателя
Диапазоны рабочих температур, °С		от комнатной до 1600
Скорость нагрева, °С/мин		0,01÷250
Модели встроенных весов, предел взвешивания/ дискретность, г/мкг	UMX1	1/0,1
	UMX5	5/0,1
	MX1	1/1
	MX5	5/1
Относительная погрешность измерения энтальпии, %, не более		±3

Исследование реотехнологических показателей цементного теста с минеральными добавками осуществлялось с помощью мини-конуса (кольцо к прибору Вика по ГОСТ 310.3 [154], диаметр верхнего основания 65 мм, нижнего –

75 мм, высота – 40 мм). За показатель подвижности цементной системы принимался диаметр расплыва после 20-ти секундного истечения теста из усеченного мини-конуса.

Исследование реологических показателей бетонных смесей, в том числе самоуплотняющихся, осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 10181-2014 [164] и ГОСТ Р 59714-2021 [165]. Растекаемость бетонных смесей оценивалась по диаметру расплыва из конуса Хегерманна (форма-конус от встряхивающего столика по ГОСТ 310.3 [154]), а также по осадке стандартного конуса согласно требованиям ГОСТ 10181-2014 [164]. Оценка расплыва стандартного конуса осуществлялась согласно данным, представленным в таблице 2.7 [166], и результатам исследований, изложенным в главе 5.

Таблица 2.7 – Соответствие значений расплыва и осадки стандартного конуса [166]

Показатели	Распływ конуса (см) при осадке конуса (см)							
	20	23	24	25	26	26,5	27	28
ОК	20	23	24	25	26	26,5	27	28
Распływ	35,6	44	47,8	52,6	59	63	68,2	83,6

Физико-механические методы исследования. Перед испытанием глинистых и карбонатных пород исходное сырье предварительно высушивалось до постоянной массы и механически измельчалось до прохода частиц через сито с ячейкой 2,5 мм. Помол подготовленных глинистых и карбонатных пород с массой навесок 500 г осуществлялся в шаровой барабанной мельнице при скорости вращения 73 об/мин. Размолотые породы просеивались через сито с размером ячейки 0,16 мм с фиксацией выхода конечного продукта по массе.

Измерение *удельной поверхности* производилось методом Козени-Кармана с использованием прибора ПСХ-12 на основании воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка. Газопроницаемость слоя порошка измерялась по продолжительности фильтрации воздуха через прибор заданного объема при фиксированном разряжении в рабочем объеме прибора. Условный среднеповерхностный размер частиц рассчитывался из значения величины удельной поверхности с учетом истинной плотности материала и принятой сферической формы частиц, образующих порошок, по следующей формуле:

$$d_{\text{пов.}} = \frac{6}{S_{\text{уд.}} \cdot \rho} \cdot 10^4, \quad (2.3)$$

где $d_{\text{пов.}}$ – среднеповерхностный диаметр, мкм; $S_{\text{уд.}}$ – удельная площадь поверхности, см²/г; ρ – истинная плотность вещества, г/см³.

Гранулометрический состав порошков исследовался методом лазерной дифракции с применением анализатора размеров частиц Shimadzu Sald-3101, позволяющего проводить гранулометрический анализ мелкодисперсных сред в диапазоне размеров частиц от 50 нм до 3 мм.

Водопотребность вяжущего оценивалась по водотвердому (водовязущему) отношению (В/(Ц+МД)) цементного теста, соответствующему величине нормальной густоты, определяемой на приборе Вика в соответствии с методикой ГОСТ 310.3 [154].

Водоудерживающая способность определялась по величине водоотделения цементного теста, состоящего из смешанного вяжущего и воды (при водотвердом отношении, равном 1), при оседании частиц твердой фазы на градуированном цилиндре по ГОСТ 310.6 [168].

Обжиг исходных глинистых материалов и их смесей с карбонатными породами осуществляли в высокотемпературной лабораторной электропечи SNOL 22/1100 ALHMO12F0001223, которая предназначена для сушки и термообработки материалов в воздушной среде при температуре от 50 до 1100 °С.

Активность смешанного цементного вяжущего определялась после тепловлажностной обработки согласно ГОСТ Р 56178-2014 [168]. Мелкозернистый бетон состоял из модифицированного вяжущего и монофракционного песка в соотношении 1:3 по массе. Водовязущее отношение принималось одинаковым для всех исследуемых составов и приравнивалось к величине, подобранной для наиболее водопотребного состава при достижении им расплыва конуса 106–108 мм. Тепловлажностная обработка образцов производилась согласно п. 9.4.1.9 ГОСТ Р 56178-2014 [168] по режиму (3+3+6+2) ч при температуре изотермической выдержки 80 °С.

Помимо определения предела прочности при сжатии пропаренных образцов (активность цементного вяжущего), производилась оптимизация составов по следующим показателям:

– **индекс активности добавки** ($K_{МД}$, %):

$$K_{МД} = \frac{R_2}{R_1} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где R_1 и R_2 – предел прочности при сжатии образцов немодифицированного (контрольного) и модифицированного (основного) составов соответственно, МПа;

– **эффект от обжига** ($\mathcal{E}_{обж.}$, отн.ед.) для составов с добавками термоактивированных глин и их смесей с карбонатными породами:

$$\mathcal{E}_{обж.} = \frac{R_4}{R_3}, \quad (2.5)$$

где R_3 и R_4 – предел прочности при сжатии образцов цементных композитов с добавками необожженных и обожженных глин соответственно, МПа.

Определение прочностных показателей цементных композитов при действии сжимающих нагрузок проводилось на установке Wille Geotechnik® (модель 13-PD/401). Настройка основных параметров и фиксирование полученных результатов осуществлялись с применением программного обеспечения GEOSYS 8.7.8. Прочностные характеристики модифицированного цементного камня и мелкозернистого бетона на его основе определялись на образцах размером 20×20×20 мм, 20×20×70 мм, 40×40×160 мм и 100×100×100 мм с учетом требований ГОСТ 310.4-81 [155] и ГОСТ 10180-2012 [169].

Сроки схватывания цементного теста определялись с применением прибора Вика согласно ГОСТ 310.3 [154].

Пластическая прочность определялась методом конического пластометра. Данный метод основан на внедрении конусообразного индентора и заключается в измерении глубины погружения конуса в исследуемый образец под действием постоянной силы F . Пластическая прочность цементного теста P_m (МПа) определялась по формуле:

$$P_m = K_a \cdot \frac{F}{h_m^2}, \quad (2.6)$$

где F – сила, действующая на конус, Н; h_m^2 – глубина погружения конуса, мм; K_a – константа конуса, определяемая как

$$K_a = (1/\pi) \cdot \cos^2(a/2) \cdot \operatorname{ctg}(a/2), \quad (2.7)$$

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

Нагрузка на конус составляла 2,98 Н, угол при вершине конуса – 70°. После того, как конус приводился в соприкосновение с поверхностью исследуемого образца, ослаблялось стопорное устройство и при помощи индикатора часового типа осуществлялось измерение глубины погружения индентора.

Плотность цементных композитов определялась согласно ГОСТ 12730.1-2020 [170].

Сульфатостойкость бетона, модифицированного исследуемыми добавками, определялась с применением методики ГОСТ Р 56687-2015 [171]. Бетонные смеси укладывались в формы с установленными на торцевых поверхностях реперами из нержавеющей стали. Изготавливалось по шесть образцов-балочек для каждого состава. Распалубленные образцы помещались в воду до достижения возраста 28 суток. После извлечения образцов из воды снимался начальный отсчёт для всех образцов. Далее три основных образца помещались в ванну с раствором сульфата натрия, три контрольных образца – в дистиллированную воду. Измерение деформаций производилось на 7, 14, 21, 28 сутки и далее каждый месяц в течение одного календарного года.

Определение **водонепроницаемости** мелкозернистых бетонов производилось в соответствии с экспресс-методом, рекомендуемом в приложении Д ГОСТ 12730.5-2018 [172] с применением устройства ВВ-2. Градуировочная зависимость согласно паспорту на устройство представлена в таблице 2.8.

Устройство ВВ-2 представляет собой цилиндрическую камеру, на верхней стороне которой установлены вакуумметр и обратный клапан с резиновой заглушкой. На нижней стороне камеры имеется фланец с выступающим торцом для укладки герметизирующей мастики.

Таблица 2.8 – Градуировочная зависимость устройства ВВ-2 «время – марка бетона по водонепроницаемости»

Время падения вакуумметрического давления в камере устройства ВВ-2 с –60 до –54 кПа, с	41 ÷ 59	60 ÷ 87	88 ÷ 126	127 ÷ 183	184 ÷ 261	262 ÷ 387	388 ÷ 561	562 ÷ 814	815 ÷ 1181	1182 ÷ 1734
Марка бетона по водонепроницаемости	W2	W4	W6	W8	W10	W12	W14	W16	W18	W20

Перед проведением испытания устройство с уложенной герметизирующей мастикой прижимали к поверхности образца, и с помощью вакуум-насоса создавали разрежение внутри камеры. В качестве параметра, характеризующего воздухопроницаемость, использовалось время, за которое давление в камере устройства падает с –60 до –54 кПа. Данный метод основан на наличии экспериментально установленной статистической зависимости между воздухопроницаемостью поверхностных слоёв бетона и его водонепроницаемостью по методу «мокрое пятно».

2.3 Планирование эксперимента и статистический анализ результатов

Исследование влияния температуры и длительности обжига на пуццолановые свойства глинистых и карбонатных пород, а также выявление их эффективности в составах мелкозернистых бетонов производилось с помощью математического описания связей между факторами x и критериями y в виде полинома [173]:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{i,j=1}^k b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot x_i^2 + \dots, \quad (2.8)$$

где \hat{y} – расчётное значение параметра оптимизации; x_1, x_2, \dots, x_k – факторы, варьируемые при проведении исследования; b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – коэффициенты полиномиального уравнения.

Коэффициенты полинома (2.8) рассчитывались с помощью метода наименьших квадратов. Для этого по плану эксперимента составлялись матрица независимых переменных $[X]$ и матрица-вектор наблюдений $[Y]$. Далее в матричной

форме вектор-столбец неизвестных коэффициентов полиномиального уравнения $[B]$ находят из решения системы линейных алгебраических выражений:

$$[B] = ([X^T] \cdot [X])^{-1} \cdot [X^T] \cdot [Y]. \quad (2.9)$$

Известно [173], что распределение результатов отдельных наблюдений подчиняется закону нормального распределения. В связи с чем при обработке полученных экспериментальных результатов определялись средние арифметические значений критериев оптимизации в отдельном опыте \bar{y} и дисперсия ошибки опыта $S_{\text{ош}}$:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}; \quad (2.10)$$

$$S_{\text{ош}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}, \quad (2.11)$$

где y_i – значение критерия оптимизации для отдельного наблюдения; n – число повторений опыта.

Надёжность результатов опытов (допустимые отклонения величины \bar{y} от истинного значения критерия оптимизации y) оценивали с учётом требуемой доверительной вероятности α :

$$P\left(\bar{y} - \frac{t \cdot S_{\text{ош}}}{\sqrt{n}} \leq y \leq \bar{y} + \frac{t \cdot S_{\text{ош}}}{\sqrt{n}}\right) = \alpha, \quad (2.12)$$

где t – критерий Стьюдента.

Определение числа необходимых наблюдений (повторений опытов) принято согласно ГОСТ 10180-2012 [169] и ГОСТ 310.1-76 [152] не менее трёх при исследовании свойств мелкозернистых бетонов и шести – при испытании цементного камня.

Однородность дисперсий проверялась отношением максимальной («выделяющейся») дисперсии к сумме всех дисперсий:

$$G = \frac{S_{i\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} \leq G_{\text{табл.}}, \quad (2.13)$$

где G – критерий Кохрена; N – число опытов; $G_{\text{табл.}}$ – табличные значения критерия Кохрена.

Дисперсии считаются однородными, если расчётные значения критерия

Кохрена меньше табличных [173].

Адекватность полиномиальной модели экспериментальным данным проверялась с помощью критерия Фишера:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{\{y\}}^2} \leq F_{табл.}, \quad (2.14)$$

где $S_{ад}^2$ – остаточная дисперсия (дисперсия адекватности); $S_{\{y\}}^2$ – дисперсия воспроизводимости.

Дисперсии адекватности и воспроизводимости определялись по формулам:

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_1^N n(\hat{y} - \bar{y})^2}{f_{ад.}}; \quad (2.15)$$

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{\sum_1^N \sum_1^n (y_i - \bar{y})^2}{N \cdot (n - 1)}, \quad (2.16)$$

где \hat{y} – расчетные значения критерия по уравнению регрессии; $f_{ад.}$ – число степеней свободы, связанное с дисперсией адекватности.

Уравнение регрессии считается адекватным, если расчетное значение критерия меньше критического, взятого из статистических таблиц.

Описанная выше методика статистического анализа результатов экспериментального исследования осуществлялась с применением разработанной оболочки в программе Microsoft Excel.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

3.1 Анализ химического и минерального состава полиминеральных глин Республики Мордовия

Первый этап экспериментальных исследований был связан с анализом химического и минерального состава шести видов полиминеральных глин Республики Мордовия, перечень которых представлен в главе 2. Результаты исследования представлены в таблицах 3.1, 3.2 и на рисунках 3.1 – 3.3. Анализ данных таблицы 3.1 показал преобладание в химическом составе глин оксидов кремния, алюминия и железа (мас. %): SiO_2 – $53,80 \div 67,77$; Al_2O_3 – $13,29 \div 16,27$; Fe_2O_3 – $4,54 \div 17,28$.

Таблица 3.1 – Химический состав глин (в пересчете на оксиды), мас. %

Химический состав	Месторождение					
	Старошайговское	Макаровское	Рузаевское	Саранское	Никитское	Кочкушское
SiO_2	66,43	63,41	58,8	67,77	53,8	58,94
Al_2O_3	13,72	13,29	15,33	16,27	15,78	15,51
Fe_2O_3	10,90	14,27	14,21	4,54	17,28	12,77
K_2O	4,32	4,14	6,89	8,81	6,17	6,83
Na_2O	0,55	0,31	-	0,29	0,34	0,68
CaO	1,68	1,85	1,52	0,22	1,60	2,09
MgO	1,12	0,58	1,17	0,65	1,26	1,03
TiO_2	0,64	1,60	1,56	0,71	1,52	1,01
P_2O_5	0,26	0,26	0,42	0,49	0,25	0,37
ZrO_2	0,18	-	-	0,09	-	0,10
MnO	0,13	0,23	-	-	-	0,08
SO_3	-	-	-	-	1,20	0,43
WO_3	-	-	-	-	0,52	-
NiO	-	-	-	-	0,28	-
SrO	-	-	-	0,08	-	0,08
BaO	0,07	0,06	0,10	0,08	-	0,08

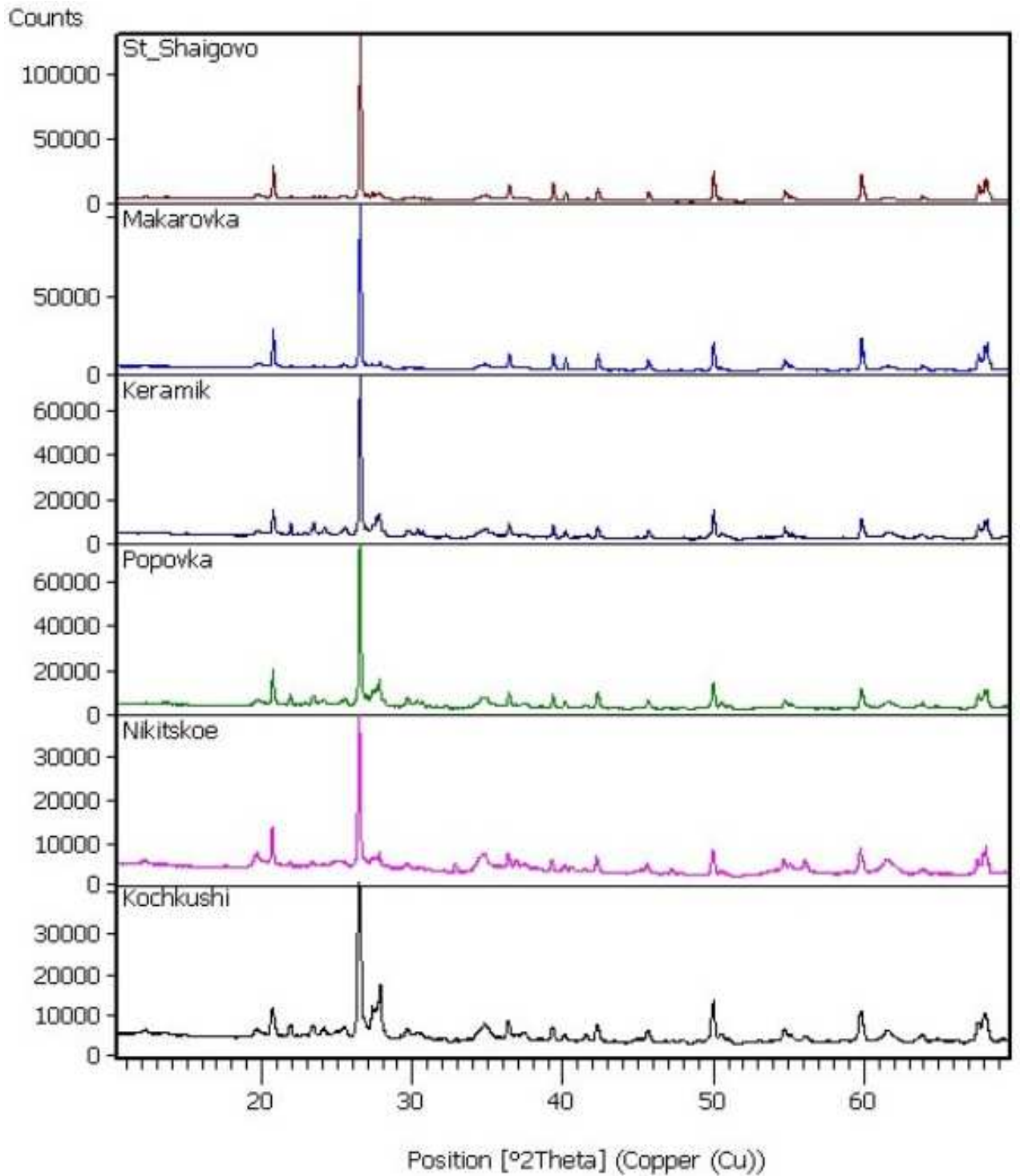


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы образцов глин шести месторождений Республики Мордовия (сверху вниз): Старошайговское, Макаровское, Рузаевское (АО «Керамик»), Саранское (участок Поповка), Никитское, Кочкушское

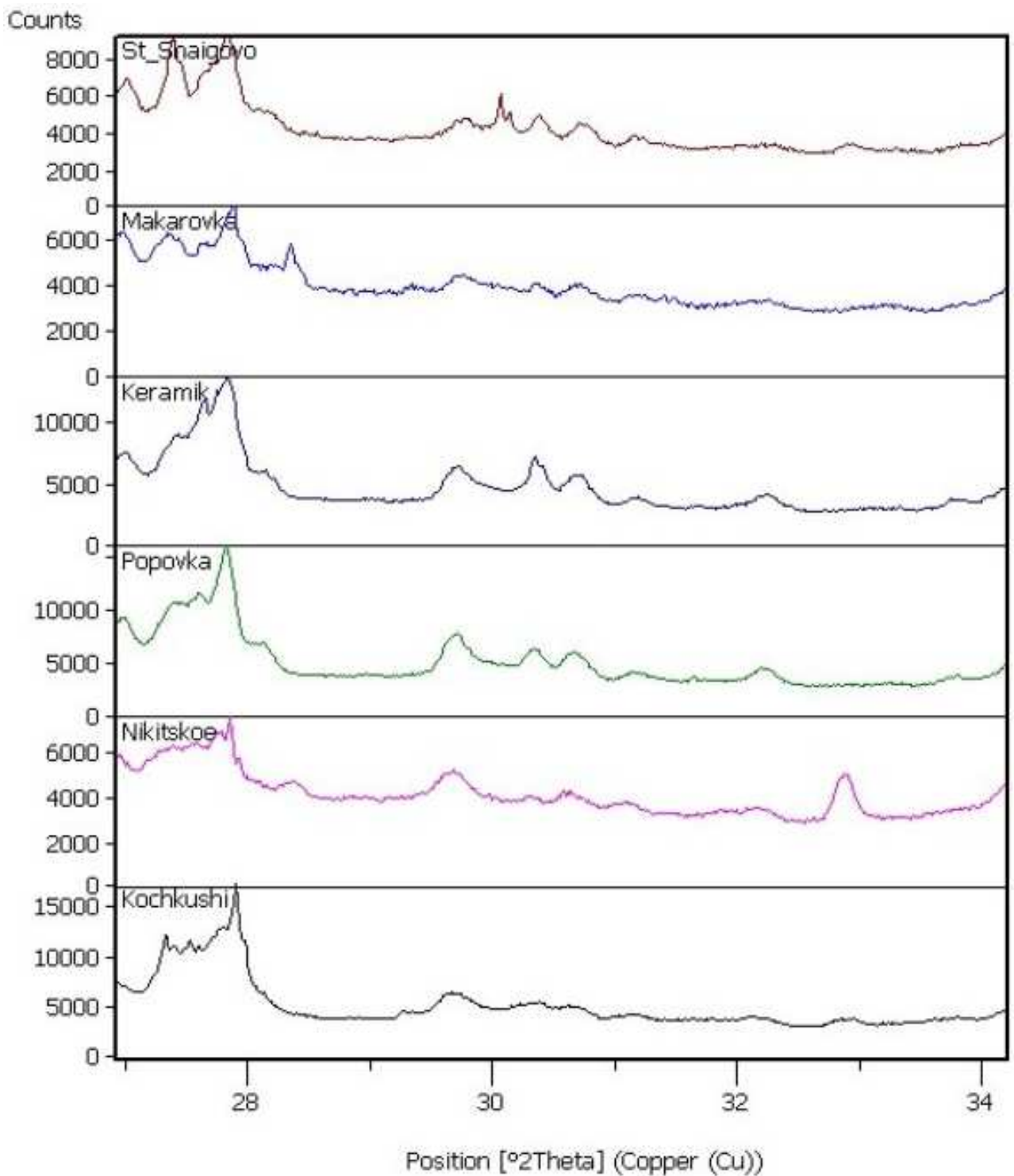


Рисунок 3.2 – Участки дифрактограмм, приведенных на рисунке 3.1.

Месторождения глин сверху вниз: Старошайговское, Макаровское, Рузаевское (АО «Керамик»), Саранское (участок Поповка), Никитское, Кочкушское

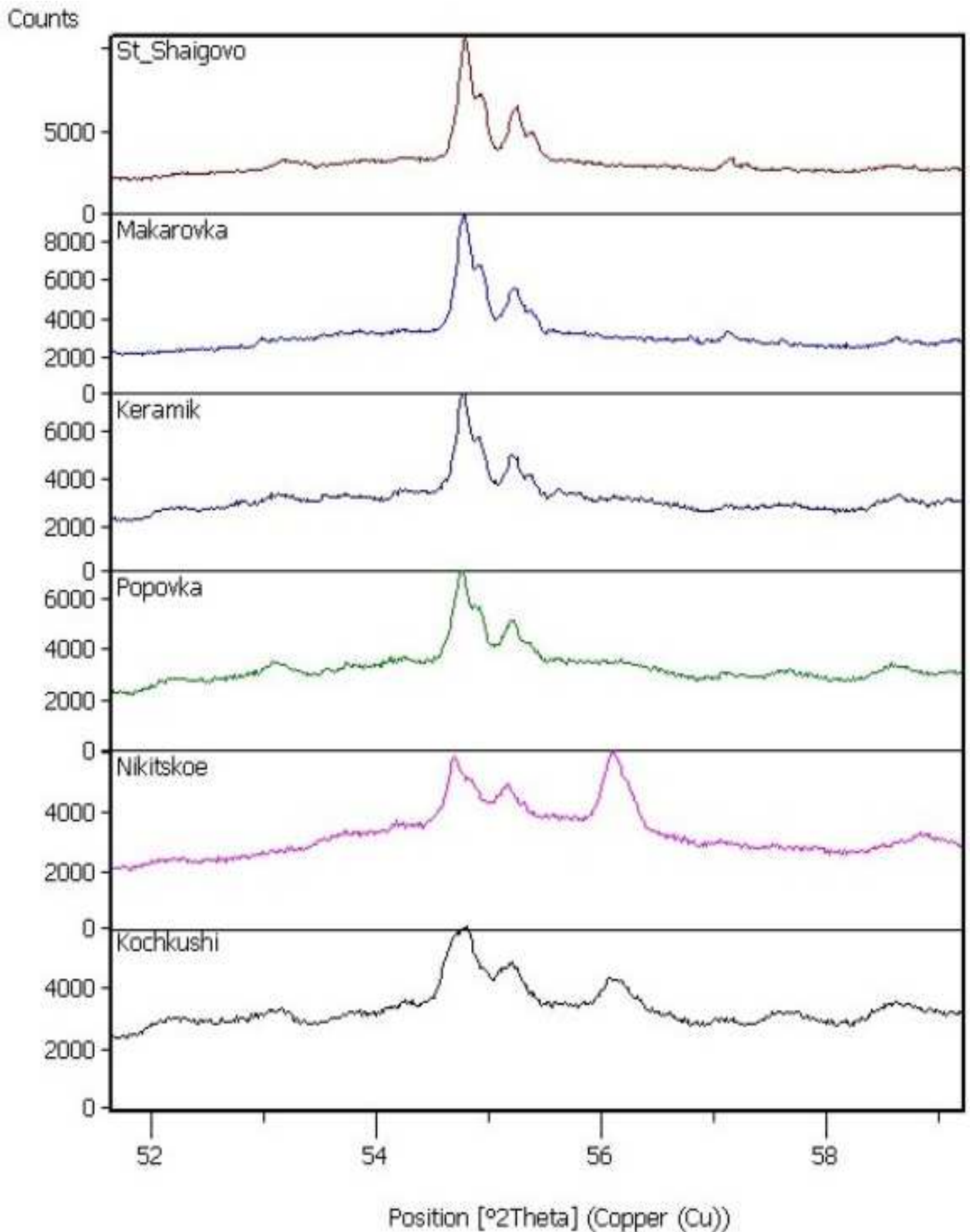


Рисунок 3.3 – Различия в количестве, форме и положении рефлексов дифрактограмм в интервале двойных брегговских углов $52\div 59^\circ$.

Месторождения глин сверху вниз: Старошайговское, Макаровское, Рузаевское (АО «Керамик»), Саранское (участок Поповка), Никитское, Кочкушское

Таблица 3.2 – Качественный и количественный фазовый состав исследуемых глин шести месторождений Республики Мордовия

Кристаллическая фаза	Общая формула	Твердость по шкале Мооса	Наименование месторождения					
			Старошайговское	Макаровское	Рузаевское (АО «Керамик»)	Саранское (участок Поповка)	Никитское	Кочкушское
			Содержание фазы, мас. %					
Модификации каолинита	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ или $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	2	18,0	11,6	13,9	17,8	39,8	23,8
Иллитовая группа (гидрослюды)	$(K, Na, Ca, Mg, H_2O)_x (Al, Fe^{3+}, Mg, Fe^{2+})_2 (Al_x Si_{4-x})O_{10}(OH)_2$ (где $x = 0,5 \div 0,75$)	2	23,2	14,0	20,2	18,8	23,1	13,6
Полевые шпаты	$(K, Na, Ca, Ba)(AlSi_3$ или $Al_2Si_2)O_8$	6	11,9	18,0	44,8	41,3	14,2	26,5
Модификации кварца	SiO_2	7	46,9	56,4	21,1	22,1	19,8	35,1
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2	-	-	-	-	3,1	1,0
<i>Полевые шпаты + кварц</i>			<i>58,8</i>	<i>74,4</i>	<i>65,9</i>	<i>63,4</i>	<i>34,0</i>	<i>61,6</i>
<i>Каолинит + иллит</i>			<i>41,2</i>	<i>25,6</i>	<i>34,1</i>	<i>36,6</i>	<i>62,9</i>	<i>37,4</i>

Из анализа рисунка 3.1 установлено совпадение углового положения основных линий дифрактограмм образцов, что свидетельствует о качественном соответствии фазового состава глин по основным фазовым компонентам. В то же время интенсивности отдельных линий дифракционного спектра, в том числе и самых сильных, заметно отличаются, что свидетельствует о существенной разнице в содержании соответствующих фаз. Кроме этого, на некоторых дифрактограммах наблюдаются изменения формы, углового положения и количества линий, что хорошо видно при рассмотрении отдельных увеличенных участков спектра (рисунки 3.2 и 3.3). Следовательно, имеются и различия в фазовом составе и структурном состоянии образцов глин.

На следующем этапе осуществлялось определение кристаллических фазовых компонентов исследованных образцов глин путем сравнения экспериментальных дифракционных спектров со спектрами базы данных PDF-2. Кроме

этого, с использованием полнопрофильного анализа были уточнены параметры кристаллических решеток соответствующих фаз и определены их концентрации.

По результатам обработки экспериментальных данных следует отметить повышенные значения критерия качества подгонки рассчитанного профиля модельной дифрактограммы к профилю экспериментальной ($GoF = 11 \div 17$). Причиной этого расхождения может быть переменный состав фаз (неучет реальных примесей), большое количество компонент, смешанный фракционный состав, наличие неучтенных разупорядоченных (рентгеноаморфных) фаз.

Результаты качественного и количественного рентгенофазового анализа по определению основных кристаллических фаз и их относительных концентраций для исследуемых глин шести месторождений Республики Мордовия представлены в таблице 3.2. Установлено, что фазовый состав исследуемых глинистых пород представлен преимущественно минералами иллитовой (гидрослюды) и каолиновой групп, модификациями кварца, полевыми шпатами при их относительном содержании в общей массе кристаллических фаз (мас. %): $13,6 \div 23,2$; $11,6 \div 39,8$; $19,8 \div 56,4$; $11,9 \div 44,8$ соответственно (таблица 3.2), т.е. представленные глины являются полиминеральными.

Известно, что действие минеральных добавок на механическую прочность цементного камня тесно взаимосвязано с рядом причин: они тормозят развитие микротрещин, могут являться подложками для кристаллизации образующихся гидратов, увеличивают степень гидратации и направленно формируют структуру цементного камня в сторону более стабильных гидратных фаз пониженной основности. Из литературных данных известно, что за пуццолановую активность глин после термической обработки, в основном, отвечают каолинит, монтмориллонит и иллит [111–116]. Наибольшей суммарной концентрацией указанных реакционноспособных минералов (каолинита и иллита) в фазовом составе обладает глина Никитского (62,9%) и Старошайговского (41,2%) месторождений (таблица 3.2).

Основными структурными элементами в составе глин Саранского (Поповского) и Кочушского месторождений, помимо каолинита и иллита (36,6 % и 37,4 % соответственно), являются модификации кварца и полевые шпаты (63,4 %

и 61,6 %). Глины Макаровского и Рузаевского (АО «Керамик») месторождений состоят преимущественно из фаз (полевые шпаты и модификации кварца), не обладающих пуццолановой активностью после термической обработки, что ограничивает область их применения в рецептурах цементных композитов в качестве инертных минеральных добавок.

С учетом наибольшей суммарной концентрации указанных реакционноспособных минералов (каолинита и иллита) в фазовом составе глин Никитского (ГН) и Старошайговского (ГС) месторождения, данные глинистые материалы были отобраны для дальнейших исследований.

3.2 Влияние технологических параметров на показатели минеральных добавок, получаемых на основе термоактивированных полиминеральных глинистых пород Никитского и Старошайговского месторождений

3.2.1 Влияние длительности помола на величину удельной поверхности порошков глин

Из литературных данных известно, что пуццоланическая и реологическая активность минеральных добавок зависит от дисперсности их частиц. В частности, в работах [114, 116] отмечается оптимальная величина удельной поверхности минеральных добавок на основе глин для достижения ими достаточной пуццоланической активности в цементных системах: метакаолин – не менее 12000 см²/г; полиминеральные глины – 2500÷8000 см²/г соответственно.

По результатам помола глинистых пород Никитского и Старошайговского месторождений достигнуты следующие значения удельной поверхности ($S_{уд.}$) и среднеповерхностного диаметра частиц ($d_{пов.}$) порошков исследуемых материалов (таблица 3.3): глина Никитская (длительность помола 0,5÷1,0 ч) – 4950÷7800 см²/г и 3,0÷4,7 мкм; глина Старошайговская (длительность помола 0,5÷2,0 ч) – 3100÷5200 см²/г и 4,4÷7,4 мкм соответственно.

Таблица 3.3 – Удельная поверхность и среднеповерхностный диаметр частиц порошков глин в зависимости от длительности помола материала

№ п/п	Длительность помола	Удельная поверхность, см ² /г	Среднеповерхностный диаметр частиц, мкм
<i>Глина Никитского месторождения</i>			
1	30 минут	4950	4,7
2	1 час	7800	3,0
<i>Глина Старошайговского месторождения</i>			
3	30 минут	3100	7,4
4	1 час	3500	6,6
5	2 часа	5200	4,4

Наибольшей размолоспособностью среди исследуемых пород обладает глина Никитского месторождения, для которой при часовом помоле достигнута удельная поверхность порошка 7800 см²/г, что значительно выше аналогичного показателя для глины Старошайговского месторождения – 3500 см²/г. Высокая размолоспособность Никитской глины объясняется более высоким содержанием в фазовом составе глинистых минералов каолинита и иллита (таблица 3.2), имеющих более низкие значения твёрдости по шкале Мооса по сравнению с кварцем и пылевыми шпатами, преобладающими в фазовом составе Старошайговской глины.

3.2.2 Исследование физико-химических процессов, протекающих при термообработке глин

На следующем этапе был проведен анализ процессов дегидратации минералов глин Никитского и Старошайговского месторождений с применением метода синхронного термического анализа (СТА) (рисунки 3.4 и 3.5). На кривых ДТА для ГН и ГС наблюдается ряд эндотермических эффектов. Эндоэффекты в интервале температур от 40 до 300 °С (температурные максимумы при 85, 125 и 265 °С для ГН; 90, 140 и 265 °С для ГС) вызваны потерей глинистыми материалами химически несвязной воды (свободной, адсорбированной, цеолитной). Характерное для Никитской глины повышенное содержание свободных гидрооксидов железа (таблица 3.1) дает заметный добавочный эндотермический эффект в

диапазоне 350÷450 °С с температурным пиком при 405 °С (кривая ДТА), а также потерю массы в области 300÷400 °С (кривые ТГ и ДТГ) (рисунок 3.5).

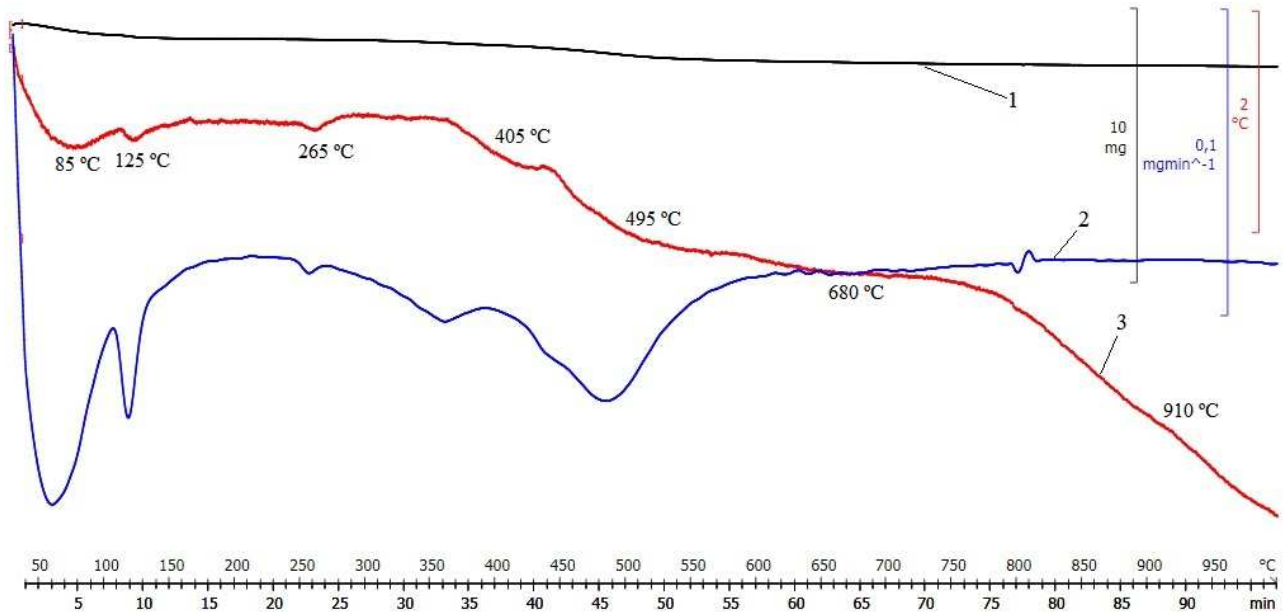


Рисунок 3.4 – Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошка Никитской глины

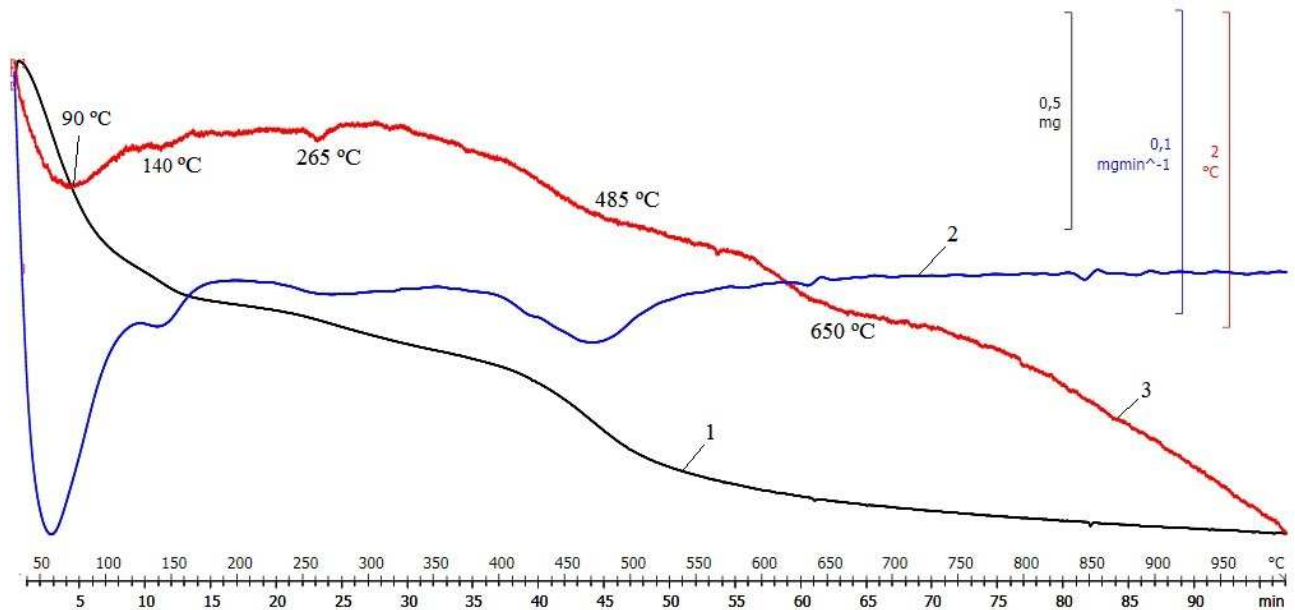


Рисунок 3.5 – Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошка Старошейговской глины

Следующие эндотермические эффекты в диапазоне температур 450÷600 и 600÷750 °С связаны с последовательно протекающими процессами выделения конституционной воды из основных глинистых минералов каолинитовой и иллитовой групп. Температурные максимумы эндоэффектов дегидроксилирования каолинита и иллита для ГН и ГС составляют – 495 и 680, 485 и 650 °С соответственно (рисунки 3.4 и 3.5). При этом, согласно кривым обезвоживания ТГ

и ДТГ, большая потеря массы в интервале температур $400\div 550$ °С для глины Никитского месторождения свидетельствует о повышенном суммарном содержании минералов иллитовой и каолинитовой групп в её фазовом составе по сравнению со Старошайговской, что согласуется с данными таблицы 3.2.

Стоит отметить, что помимо наличия последовательных эндотермических эффектов выделения конституционной воды из минералов каолинитовой и иллитовой групп в температурной области $550\div 600$ °С, возможно наложение эндоэффекта, связанного с полиморфным превращением кварца из α в β модификацию. В диапазоне температур $900\div 950$ °С на кривой ДТА Никитской глины (рисунок 3.4) наблюдается размытый экзоэффект с пиком в районе $905\div 915$ °С, который может характеризовать образование из дегидратированного каолинита силлиманита или муллита.

Таким образом, обобщая литературные данные и результаты термического анализа, можно сделать вывод о том, что оптимальная температура обжига ГН и ГС находится в области $400\div 800$ °С. Данному температурному диапазону соответствуют процессы начальной перестройки кристаллической структуры глинистых минералов каолинитовой и иллитовой групп, связанные с их дегидроксилированием, что способствует переходу указанных фаз в активную форму. Полученные результаты опубликованы в работе [174].

3.2.3 Анализ гранулометрического состава порошков термоактивированных глин

Исходя из анализа литературных источников [142–146], а также с учетом экспериментальных данных (таблица 3.3) по достижению оптимального баланса в системе «время помола (энергозатраты) – дисперсность частиц – выход порошка по массе» был изучен гранулометрический состав термоактивированных глин Никитского и Старошайговского месторождений. Длительность помола составляла, соответственно, 1 и 2 часа после обжига ГН и ГС при температуре 700 °С с изотермической выдержкой в течение двух часов. Основные показатели

гранулометрического состава частиц порошков термоактивированных глин Никитского и Старошайговского месторождений по методу лазерной дифракции представлены в таблице 3.4 и на рисунках 3.6, 3.7.

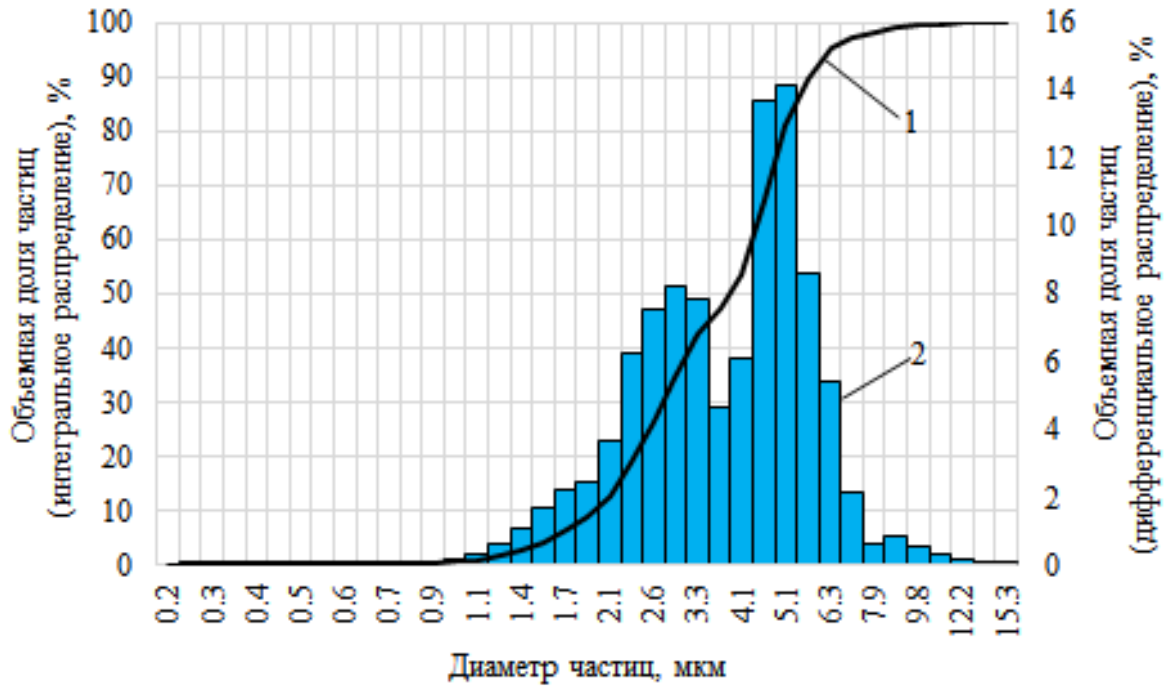


Рисунок 3.6 – Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые объемного распределения частиц порошков термоактивированной Никитской глины по размерам (длительность помола 1 ч)

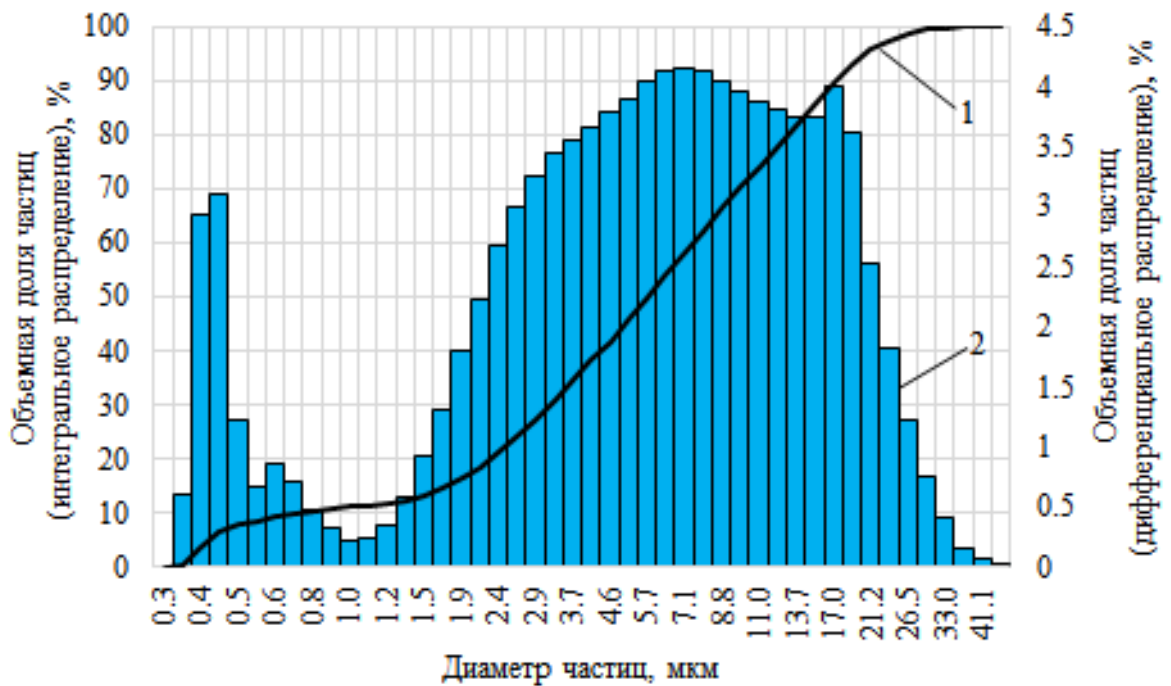


Рисунок 3.7 – Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые объемного распределения частиц порошков термоактивированной Старошайговской глины по размерам (длительность помола 2 ч)

Таблица 3.4 – Основные показатели гранулометрического состава частиц порошков термоактивированных глинистых пород Никитского и Старошайговского месторождений по методу лазерной дифракции

Вид материала	Диапазон размеров частиц, мкм	Размер частиц, мкм		
		d 90 %	d 50 %	d 10 %
Термоактивированная глина Никитская (помол 1 ч)	0,2÷15,3	5,8	3,8	1,9
Термоактивированная глина Старошайговская (помол 2 ч)	0,3÷45,9	17,4	5,7	0,7

По результатам исследования для порошков Никитской и Старошайговской глин установлены следующие диапазоны размеров частиц: 0,2÷15,3 и 0,3÷45,9 мкм соответственно. Средний объемный диаметр частиц (d 50 %) исследуемых порошков составляет 3,8 и 5,7 мкм соответственно для ГН и ГС.

3.2.4 Водопотребность и водоудерживающая способность цементного теста с добавками термоактивированных глин

Водопотребность смешанного вяжущего (90 % портландцемента (Ц) и 10 % минеральной добавки (МД)) по водотвердому (водовязущему) отношению (В/(Ц+МД)) цементного теста, соответствующему величине его нормальной густоты, определялась на приборе Вика в соответствии с методикой ГОСТ 310.3 [154]. Использовались порошки глин Никитского и Старошайговского месторождений, термоактивированные при температуре 700 °С с изотермической выдержкой в течение двух часов. Помол глинистых пород Никитского месторождения производился в течение 0,5 и 1 часа; Старошайговского – 0,5 и 2 часа (таблица 3.3). Результаты исследования приведены в таблице 3.5.

Установлено, что нормальная густота смешанного вяжущего, содержащего 10 % обожженной глины, выше аналогичного показателя немодифицированного состава на 5÷6 и 7÷8 %, соответственно, для глинистых пород Старошайговского и Никитского месторождений. При увеличении удельной поверхности порошков обожженных глин наблюдается незначительное повышение водопотребности – с 29,00 до 29,25 % для Никитской глины; с 28,50 до 28,75 % – для Старошайговской.

Таблица 3.5 – Водопотребность и водоотделение цементного теста с добавками на основе термоактивированных глин Никитского и Старошайговского месторождений

Исследуемые характеристики	Вид минеральной добавки				
	без добавки	на основе обожженной ГН		на основе обожженной ГС	
Удельная поверхность минеральной добавки, см ² /г	–	4950	7800	3100	5200
Нормальная густота цементного теста, %	27,00	29,00	29,25	28,50	28,75
Коэффициент водоотделения цементного теста по объему, %	25,3	22,0	21,7	24,2	22,8

Водоудерживающая способность определялась по величине водоотделения цементного теста, состоящего из смешанного вяжущего (90% Ц + 10% МД) и воды (водотвердое отношение $V/(Ц+МД)=1$), при оседании частиц твердой фазы на градуированном цилиндре по ГОСТ 310.6 [167]. Объем осевшего цементного теста и воды, скопившейся на его поверхности, фиксировался каждые 30 минут после первого отсчета в течение двух часов. За величину водоотделения принималось соотношение объема воды, скопившейся на поверхности теста, к исходному объему суспензии, выраженное в процентах (коэффициент водоотделения по объему).

Из анализа полученных данных видно (таблица 3.5), что введение обожженных глин приводит к уменьшению коэффициента водоотделения цементного теста по объему, достигающему для добавки на основе Никитской глины 13÷14%, Старошайговской – 4÷10%. Повышение водопотребности и водоудерживающей способности цементных систем с термоактивированными глинами объясняется особенностью фазового состава глинистых минералов с ярко выраженными ионообменными свойствами [175], что предопределяет повышенную сорбционную способность данного вида модификаторов. Увеличение удельной поверхности ГН практически не оказывает влияния на водоудерживающую способность модифицированного цементного теста (22,0 и 21,7 % при удельной поверхности, соответственно, 4950 и 7800 см²/г). При этом повышение удельной поверхности ГС с 3100 до 5200 см²/г позволяет снизить коэффициент водоотделения на 6 %.

3.3 Оценка изменения пуццолановых свойств глинистых пород Старошайговского месторождения в зависимости от режима термической активации

3.3.1 Исследование физико-механических свойств модифицированного цементного камня с минеральными добавками на основе термоактивированной Старошайговской глины

Дальнейший этап экспериментальных исследований был связан с изучением влияния концентрации обожженной глины Старошайговского месторождения, вводимой взамен цемента, а также температуры и длительности обжига на изменение свойств модифицированного цементного камня. Исследование влияния варьируемых факторов на изменение предела прочности на растяжение при изгибе (7, 28 суток), предела прочности и модуля упругости при сжатии (7, 28, 730 суток) проводилось на основе D-оптимального плана, содержащего 21 опытную точку. Уровни варьирования исследуемых факторов и план эксперимента в кодированных и реальных значениях представлены в таблицах 3.6, 3.7.

Таблица 3.6 – Исследуемые факторы и уровни их варьирования

Уровни варьирования в кодированных величинах	Варьируемые факторы		
	Температура обжига, °С	Время обжига, час.	Доля добавки, % от массы вяжущего
-2	–	–	2
-1	400	2	6
0	600	3	10
+1	800	4	14
+2	–	–	18

Составы основного блока (№1 – 15) содержат от 2 до 18 % (x_3) глины, обожженной от 2 до 4 часов (x_2) при температуре от 400 до 800 °С (x_1). Состав №16 представляет собой немодифицированный цементный композит, позволяющий выявлять эффективность вводимых глинистых добавок. Его прочностные показатели приведены в таблице 3.8. Составы №17–21 содержат Старошайговскую глину, которая подвергалась сушке до постоянной массы согласно требованиям п. 6.3 ГОСТ

12730.3-2020 [176], и служат для оценки повышения пуццолановой активности глин после термоактивации. Исследования проводились на призмах размером 20×20×70 мм. Водотвёрдое отношение принято постоянным, равным 0,3. В качестве вяжущего применялся портландцемент Ц2 (ЦЕМ I 42,5Н производства АО «Серебряковцемент») с активностью $R_{ц} = 43,3$ МПа. При составлении плана экспериментального исследования обеспечивалось выполнение следующих условий:

$$\begin{aligned} x_i &= -1, 0, 1; i = 1, 2; \\ x_j &= -2, -1, 0, 1, 2; j = 3. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Анализ результатов исследования показал, что введение в состав цементного камня термоактивированной глины Старошайговского месторождения позволяет регулировать его физико-механические свойства в достаточно широком диапазоне: 37,0÷59,2, 50,1÷76,5, 67,4÷108,6 МПа и 9400÷14700, 13300÷22300, 19400÷33300 МПа соответственно для предела прочности и модуля упругости при сжатии в возрасте 7, 28 и 730 суток; 6,6÷9,8 и 9,1÷11,8 МПа для предела прочности на растяжение при изгибе в возрасте 7 и 28 суток.

Графические зависимости изменения физико-механических показателей модифицированного цементного камня (28 суток) в относительных единицах (вариант 1 – к контрольному немодифицированному составу №16; вариант 2 – к составу №17–21, содержащему такое же количество необожженной глины) представлены на рисунках 3.8 – 3.10. Анализ полученных результатов свидетельствует о возможности повышения свойств цементных композитов (до 34 % для модуля упругости при сжатии, 25 % – предела прочности при сжатии, 17 % – предела прочности на растяжение при изгибе) как за счёт введения добавок на основе термоактивированных глинистых пород, так и за счёт оптимизации режима обжига, что свидетельствует о перспективности проводимых исследований.

Из анализа взаимосвязей между прочностными показателями разработанных составов цементного камня установлены следующие корреляционные зависимости линейного вида:

- между пределом прочности при сжатии и на растяжение и изгибе (рисунок 3.11, а)

$$R_{\text{изг.7}} = 2,62 + 0,12 \cdot R_{\text{сж.7}}; \quad (3.2)$$

$$R_{\text{изг.28}} = 4,63 + 0,09 \cdot R_{\text{сж.28}}; \quad (3.3)$$

- между пределом прочности и модулем упругости при сжатии (рисунок 3.11, б)

$$E_{\text{сж.7}} = 1147,1 + 229,9 \cdot R_{\text{сж.7}}; \quad (3.4)$$

$$E_{\text{сж.28}} = 2492,3 + 252,0 \cdot R_{\text{сж.28}}; \quad (3.5)$$

$$E_{\text{сж.730}} = -1473,7 + 311,0 \cdot R_{\text{сж.730}} \quad (3.6)$$

Коэффициенты детерминации R^2 установленных линейных зависимостей равны, соответственно, 0,622; 0,833; 0,913; 0,834; 0,975.

Таблица 3.7 – Матрица планирования экспериментального исследования

№ состава	В кодированных значениях			В реальных значениях			
	x_1	x_2	x_3	Температура обжига, °С	Время обжига, час.	Доля добавки, % от массы вяжущего	
Составы основного блока	1	1	1	2	800	4	18
	2	1	1	-2	800	4	2
	3	1	-1	2	800	2	18
	4	1	-1	-2	800	2	2
	5	-1	1	2	400	4	18
	6	-1	1	-2	400	4	2
	7	-1	-1	2	400	2	18
	8	-1	-1	-2	400	2	2
	9	-1	0	0	400	3	10
	10	1	0	0	800	3	10
	11	0	-1	0	600	2	10
	12	0	1	0	600	4	10
	13	0	0	-1	600	3	6
	14	0	0	1	600	3	14
	15	0	0	0	600	3	10
Контрольные составы	16			-2,5	без обжига		0
	17			-2			2
	18			-1			6
	19			0			10
	20			1			14
	21			2			18

Таблица 3.8 – Физико-механические показатели немодифицированного цементного камня контрольного состава (№16)

Исследуемый показатель	Длительность твердения, сутки		
	7	28	730
Плотность в равновесном состоянии, кг/м ³	2064	2096	2074
Предел прочности при сжатии, МПа	54,3	76,5	104,3
Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа	8,6	11,6	–
Модуль упругости при сжатии, МПа	14015	21706	30798

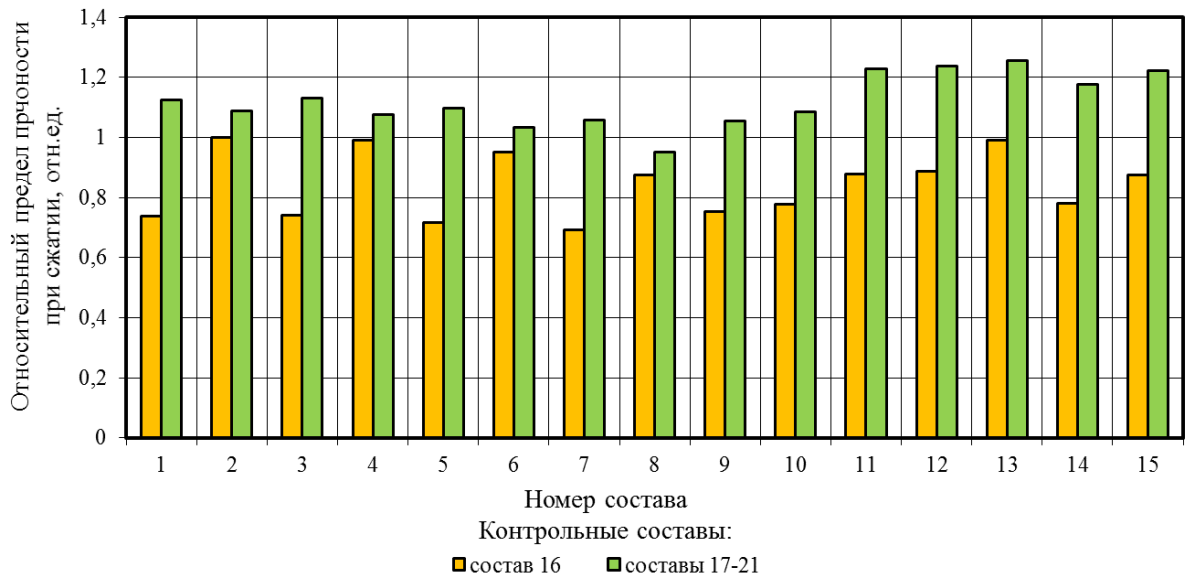


Рисунок 3.8 – Изменение относительного предела прочности при сжатии цементного камня в возрасте 28 суток в зависимости от состава (таблица 3.7)

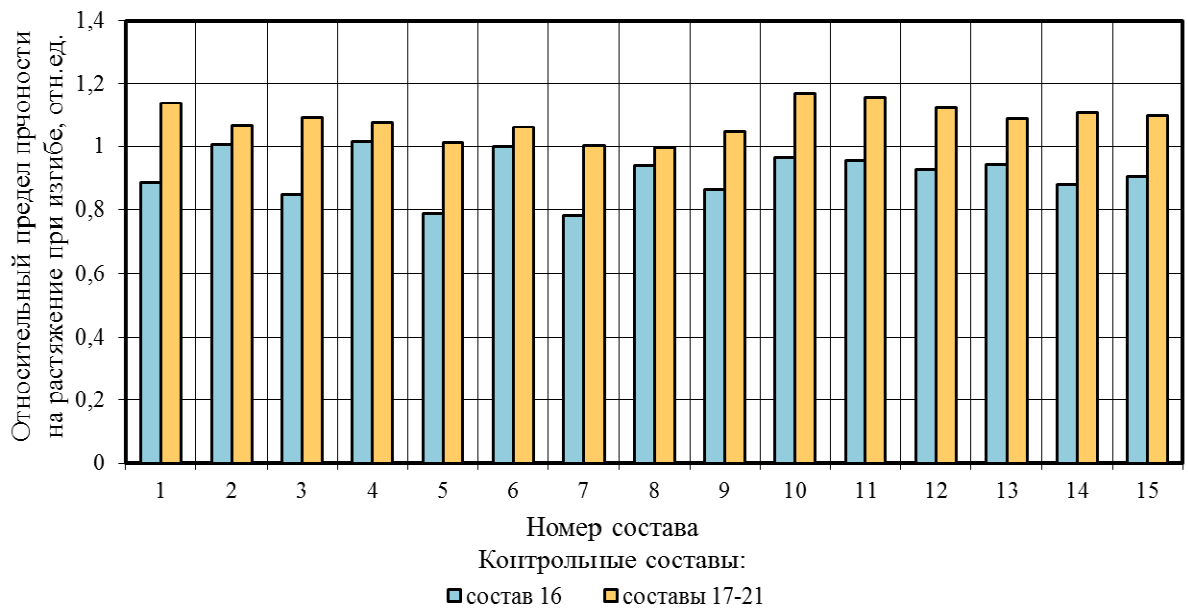


Рисунок 3.9 – Изменение относительного предела прочности на растяжение при изгибе цементного камня в возрасте 28 суток в зависимости от состава (таблица 3.7)

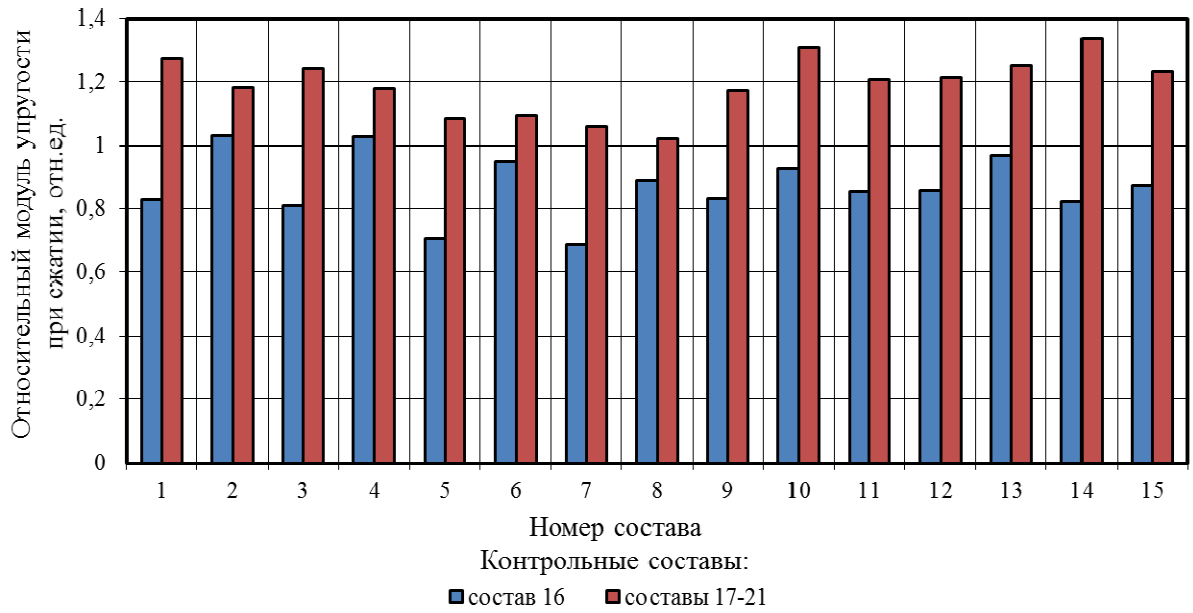


Рисунок 3.10 – Изменение относительного модуля упругости при сжатии цементного камня в возрасте 28 суток в зависимости от состава (таблица 3.7)

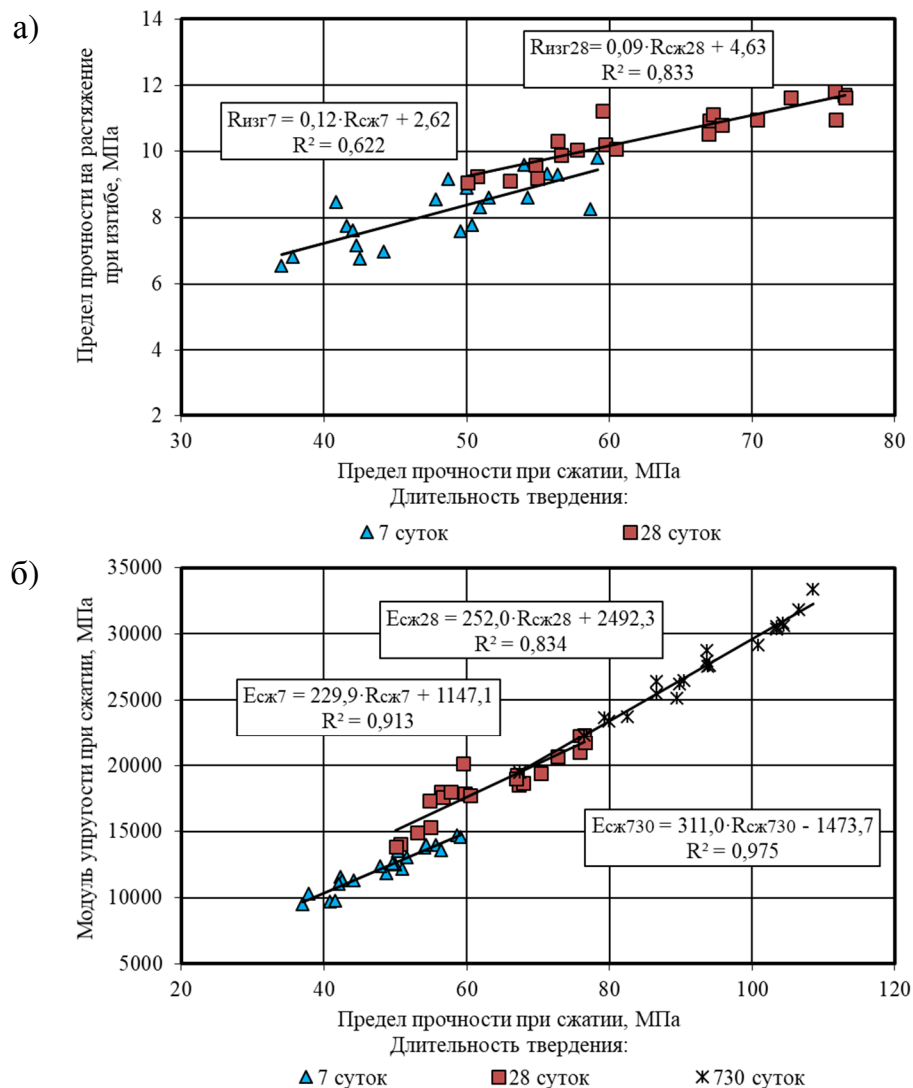


Рисунок 3.11 – Корреляционные зависимости между:
 а – пределами прочности при сжатии и на растяжение при изгибе;
 б – пределом прочности и модулем упругости при сжатии

Дальнейший анализ результатов исследования производился на основе полиномиальной модели, описывающей изменение упруго-прочностных характеристик цементных композитов в зависимости от режима термоактивации глины (температура и длительность обжига) и доли добавки от массы портландцемента:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2 + b_{112} \cdot x_1^2 \cdot x_2 + b_{122} \cdot x_1 \cdot x_2^2 + b_{113} \cdot x_1^2 \cdot x_3 + b_{112233} \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2, \quad (3.7)$$

где $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ijz}, b_{iijjzz}$ – коэффициенты полиномиального уравнения ($i, j, z = 1, 2, 3$); x_1, x_2, x_3 – варьируемые факторы в кодированных величинах (таблица 3.6).

Полиномиальные уравнения, описывающие изменение исследуемых физико-механических характеристик (28 суток) в зависимости от варьируемых параметров, имеют вид:

$$R_{\text{сж.28}} = 66,93 + 0,89 \cdot x_1 + 0,31 \cdot x_2 - 8,08 \cdot x_3 - 0,89 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,47 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,29 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,17 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 8,31 \cdot x_1^2 + 0,62 \cdot x_2^2 + 0,85 \cdot x_3^2 + 0,71 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 1,31 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 3,64 \cdot x_1^2 \cdot x_3 + 0,36 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2; \quad (3.8)$$

$$R_{\text{изг.28}} = 10,54 + 0,58 \cdot x_1 - 0,16 \cdot x_2 - 0,37 \cdot x_3 - 0,06 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,06 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,01 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,07 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,11 \cdot x_1^2 + 0,41 \cdot x_2^2 + 0,06 \cdot x_3^2 + 0,29 \cdot x_1^2 \cdot x_2 - 0,22 \cdot x_1 \cdot x_2^2 - 0,10 \cdot x_1^2 \cdot x_3 - 0,18 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2; \quad (3.9)$$

$$E_{\text{сж.28}} = 18968,77 + 1072,41 \cdot x_1 + 43,48 \cdot x_2 - 1588,27 \cdot x_3 - 161,68 \cdot x_1 \cdot x_2 + 38,92 \cdot x_1 \cdot x_3 - 36,54 \cdot x_2 \cdot x_3 + 81,77 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 124,17 \cdot x_1^2 - 366,20 \cdot x_2^2 + 478,82 \cdot x_3^2 + 237,09 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 174,95 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + 424,80 \cdot x_1^2 \cdot x_3 - 460,31 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2. \quad (3.10)$$

По уравнениям (3.8) – (3.10) построены изолинии, устанавливающие зависимость влияния режима термоактивации и содержания глины от массы портландцемента на исследуемые упруго-прочностные характеристики цементного камня в возрасте 28 суток (рисунки 3.12 – 3.14). Установлено, что снижение температуры обжига с 800 до 600 и 400 °С при одновременном повышении доли обожженной глины, вводимой взамен цемента, сопровождается падением упруго-прочностных показателей цементного камня. При этом для каждого режима обжига наблюдается своя наиболее оптимальная концентрация добавки,

способствующая получению композитов с комплексом наиболее высоких показателей. Например, наибольшие показатели предела прочности при сжатии (более 85 МПа) в проектном возрасте зафиксированы при использовании добавки, обожжённой при температуре 570÷690, 550÷670 и 520÷710 °С в течение, соответственно, двух, трех и четырех часов, вводимой в количестве 2÷3 % от массы вяжущего (рисунок 3.12).

Анализ кривых изменения предела прочности на растяжение при изгибе (рисунок 3.13) показал, что наиболее высокие показатели в возрасте 28 суток, достигающие 12 МПа, получены для цементных композитов, содержащих 2÷4 % минеральной добавки. Данные показатели достигаются при использовании глины, обожжённой при температуре 740÷800 °С в течение трех часов, а также при температуре 580÷760 °С в течение двух часов. Увеличение длительности обжига до четырех часов позволяет увеличить содержание глины до 10 % от массы вяжущего с сохранением показателей предела прочности на растяжение при изгибе цементного камня на уровне контрольного состава.

Изолинии изменения модуля упругости при сжатии модифицированного цементного камня в зависимости от содержания и режима термоактивации полиминерального глинистого сырья представлены на рисунке 3.14. Установлено, что увеличение времени обжига глины с двух до четырех часов приводит к смещению области оптимальной температуры, обжиг при которой позволяет получать композиты с модулем упругости при сжатии в проектном возрасте 23000 МПа и выше – с 550÷760 °С (2 часа) до 590÷800 С (3 часа) и 520÷760 °С (4 часа). При этом концентрация получаемых добавок также не превышает 3 % по массе цемента.

Анализ кинетики набора прочности цементного камня показал (рисунки 3.15, 3.16), что данный процесс не ограничен 28 сутками, а активно протекает и на последующем этапе. Прирост прочностных показателей к 730 суткам составляет по сравнению с аналогичными показателями в проектном возрасте, соответственно, 136÷160 и 134÷150 % для составов с обожженными (рисунок 3.15) и необожженными (рисунок 3.16) добавками.

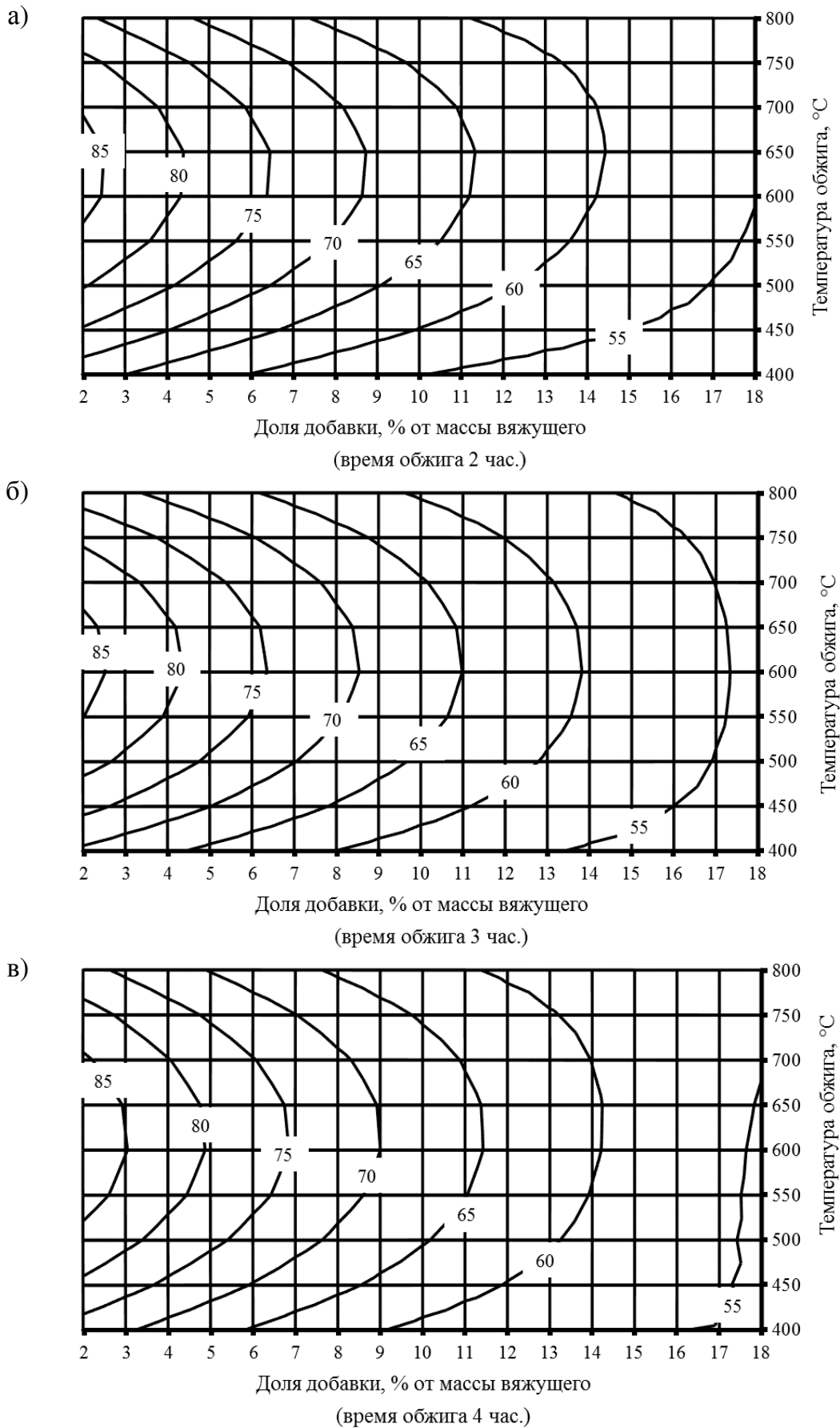


Рисунок 3.12 – Изолинии изменения предела прочности при сжатии (28 суток) цементного камня в зависимости от доли добавки и температуры обжига в течение:
а – двух часов; б – трех часов; в – четырех часов

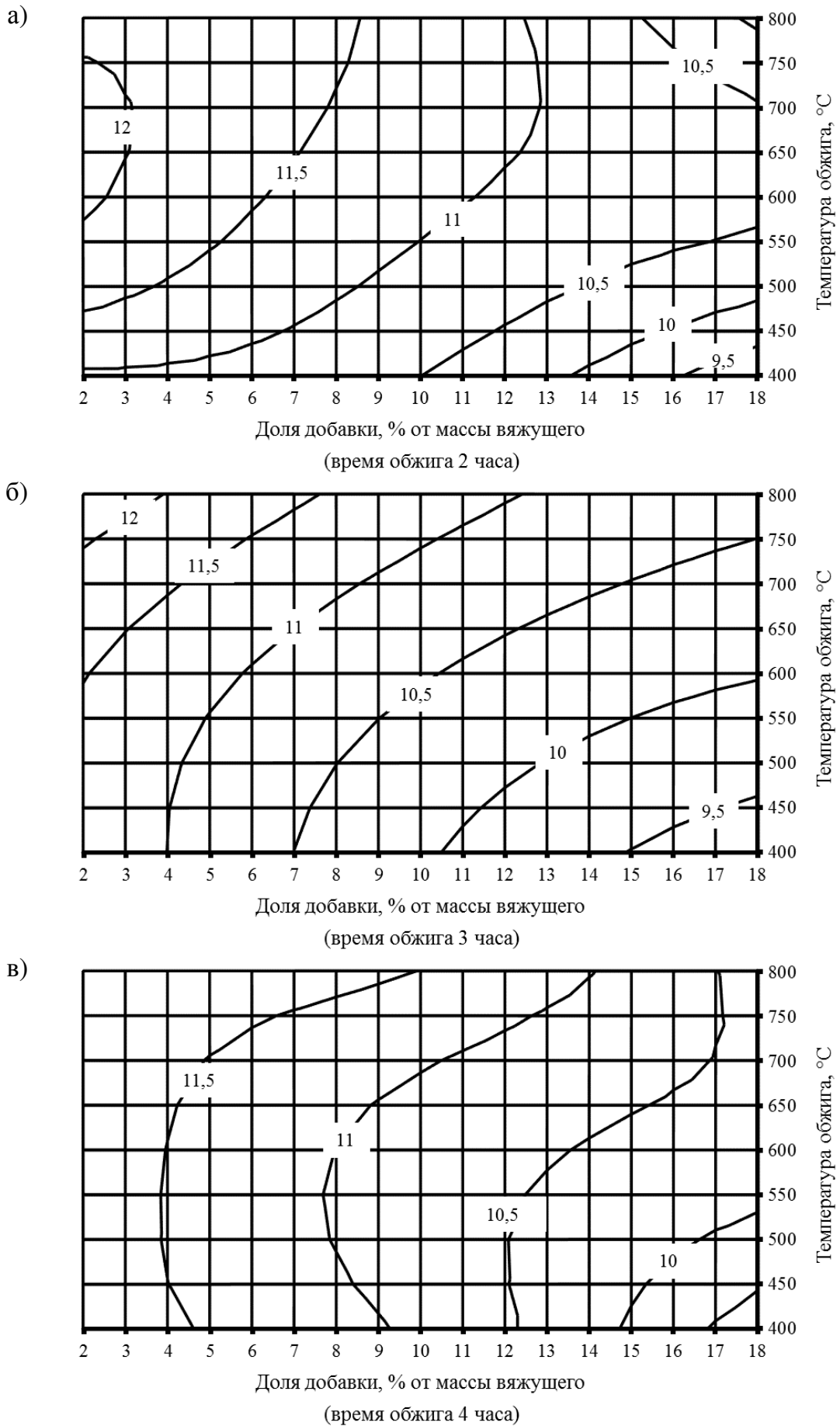


Рисунок 3.13 – Изолинии изменения предела прочности на растяжение при изгибе (28 суток) цементного камня в зависимости от доли добавки и температуры обжига в течение: а – двух часов; б – трех часов; в – четырех часов

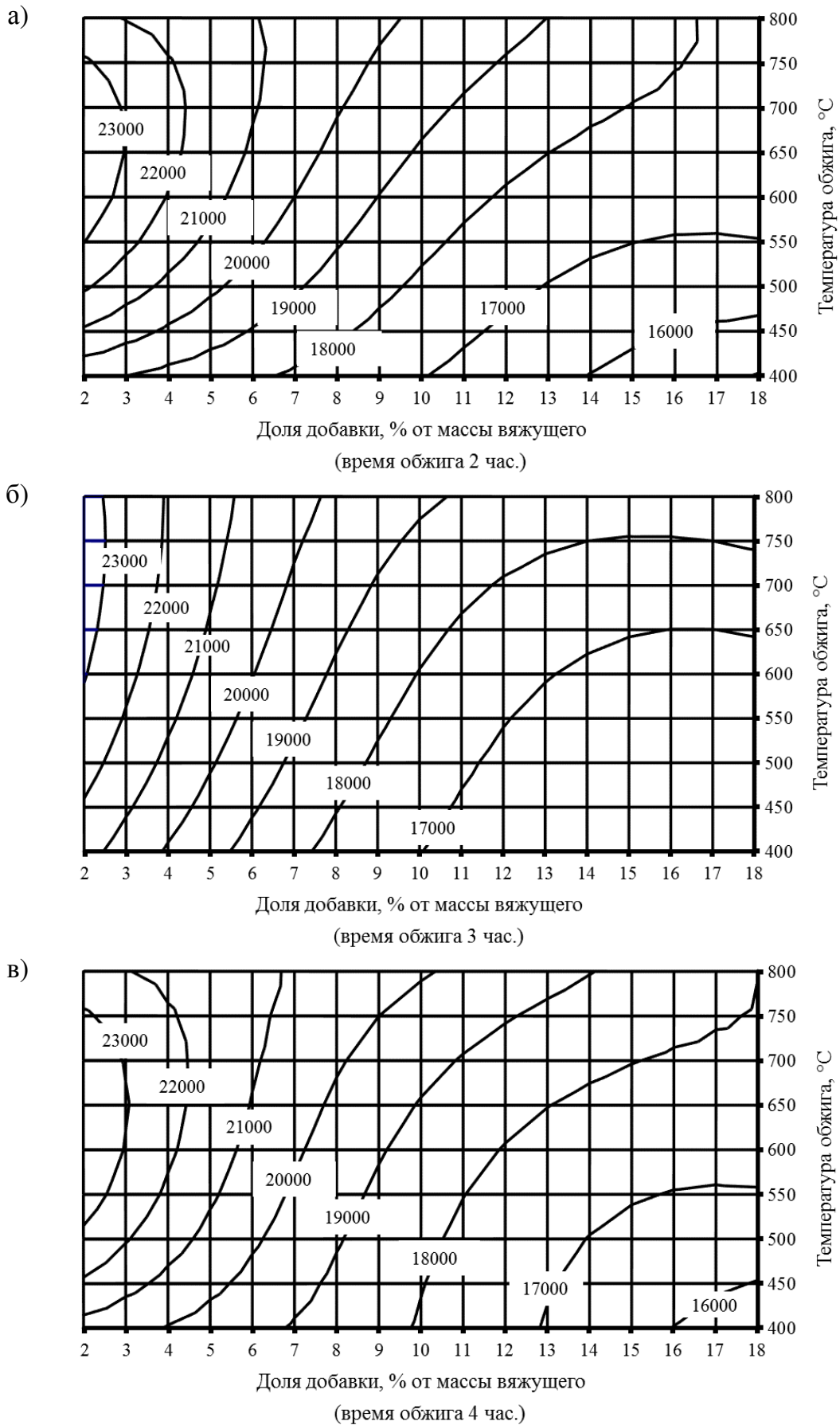


Рисунок 3.14 – Изолинии изменения модуля упругости при сжатии (28 суток) цементного камня в зависимости от доли добавки и температуры обжига в течение:
а – двух часов; б – трех часов; в – четырех часов

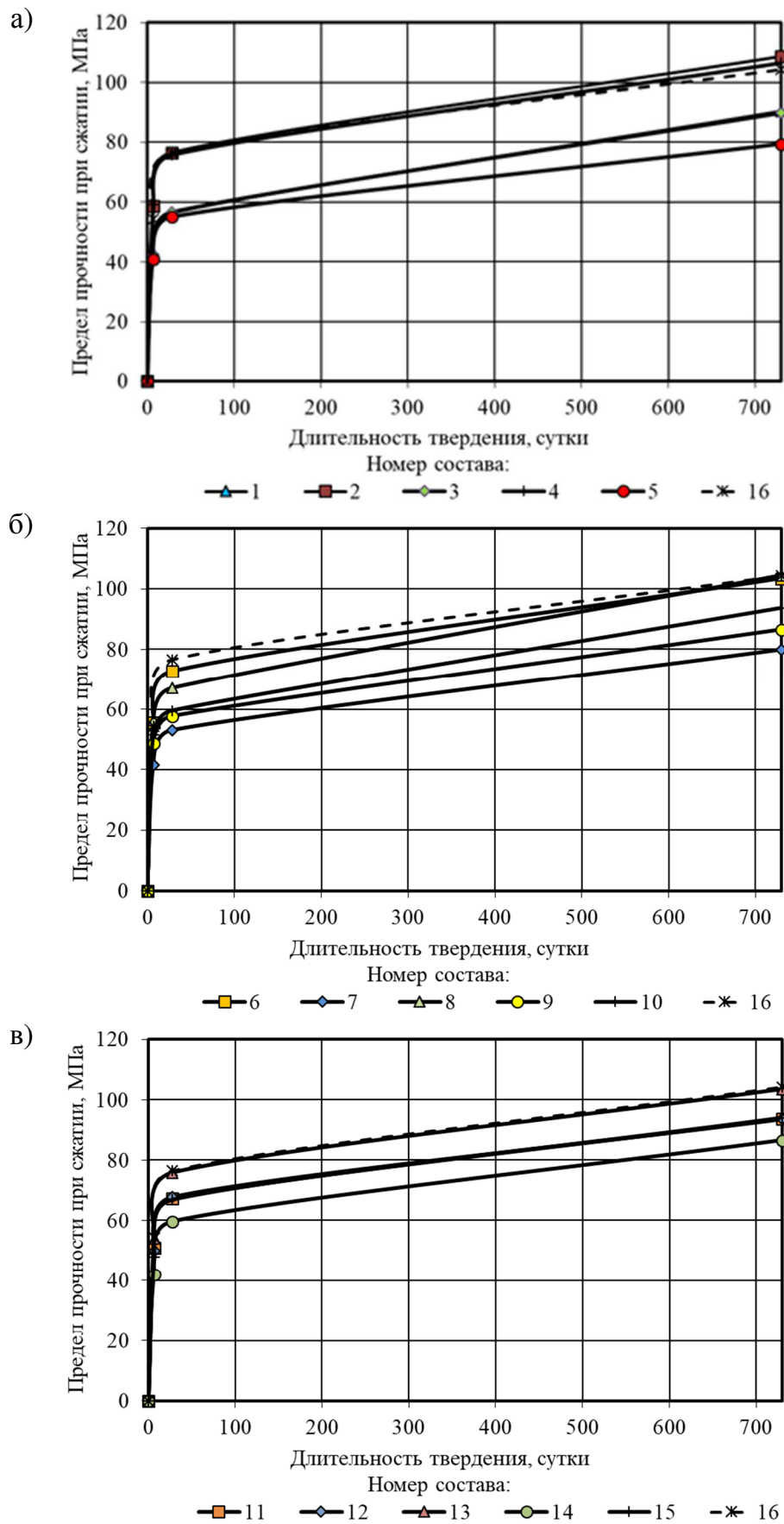


Рисунок 3.15 – Кинетика набора прочности при сжатии цементного камня исследуемых составов (контрольный состав №16 показан штриховой линией), модифицированных обожженной глиной Старошайговского месторождения: а – составы № 1–5; б – составы № 6–10; в – составы № 11–15

Значения предела прочности при сжатии составов №2, 4, 6, 8 и 13 к 730 суткам сопоставимы (разница не более 1 %) или превышают показатели контрольного немодифицированного композита (рисунок 3.15), что подтверждает перспективность использования данных модификаторов. При этом прочностные показатели всех цементных композитов на основе глинистых пород, не подвергаемых термоактивации (рисунок 3.16), ниже аналогичных показателей контрольного состава (№16).

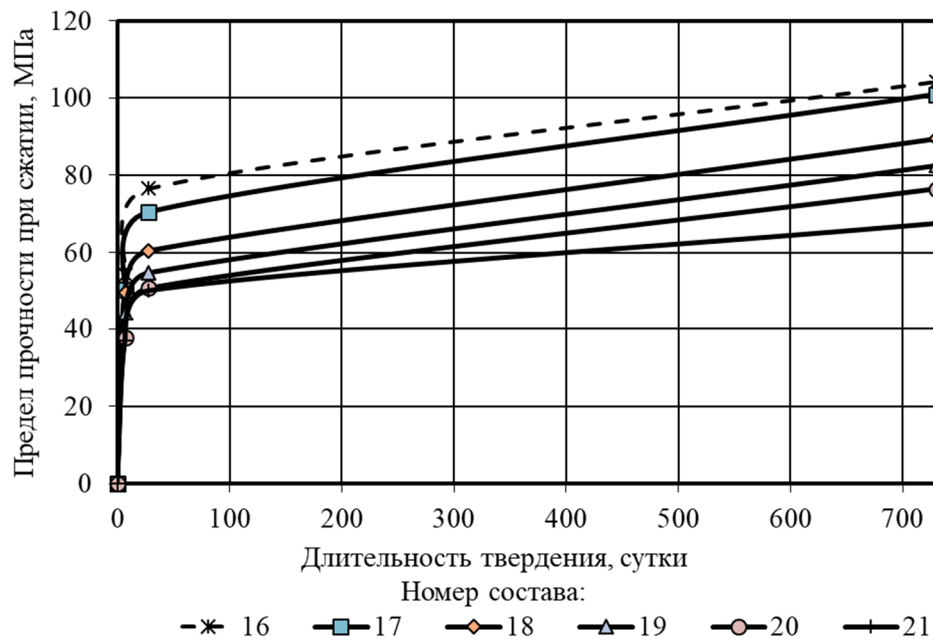


Рисунок 3.16 – Кинетика набора прочности при сжатии цементного камня исследуемых составов (контрольный состав №16 показан штриховой линией), модифицированных необожженной глиной Старошайговского месторождения (составы № 17–21)

В целом, характер изменения предела прочности при сжатии в возрасте 730 суток в зависимости от варьируемых показателей (режим и длительность термообработки, концентрация добавки) подобен (рисунок 3.17) изменению свойств цементного камня в проектном возрасте (рисунок 3.12). Наибольшие показатели предела прочности при сжатии модифицированных добавками обожженного глинистого сырья цементных композитов достигаются при концентрации минеральных добавок 2–4 % и температуре обжига 500÷750 °С.

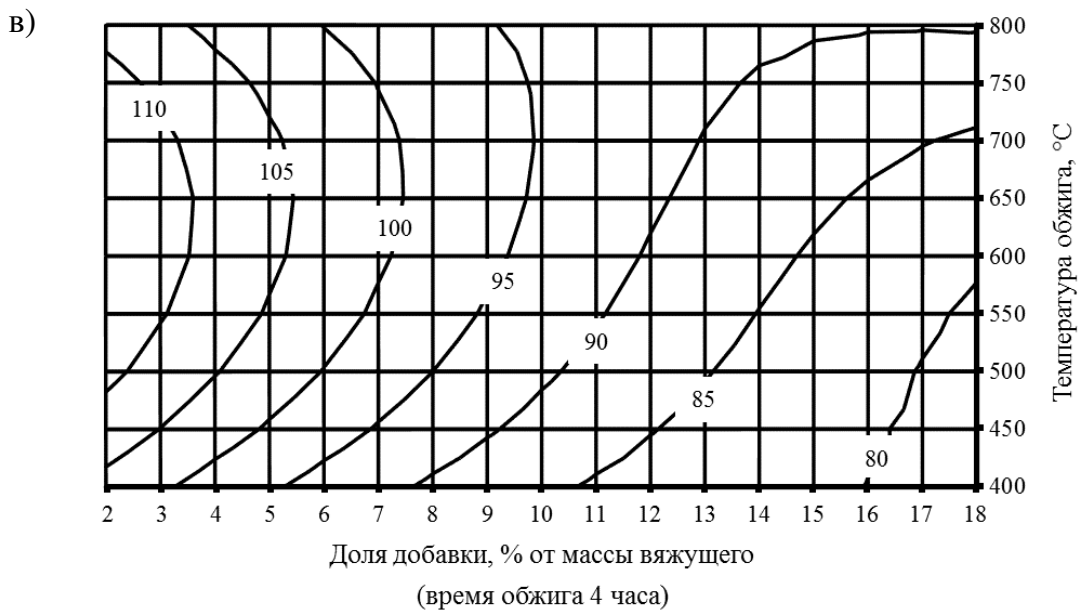
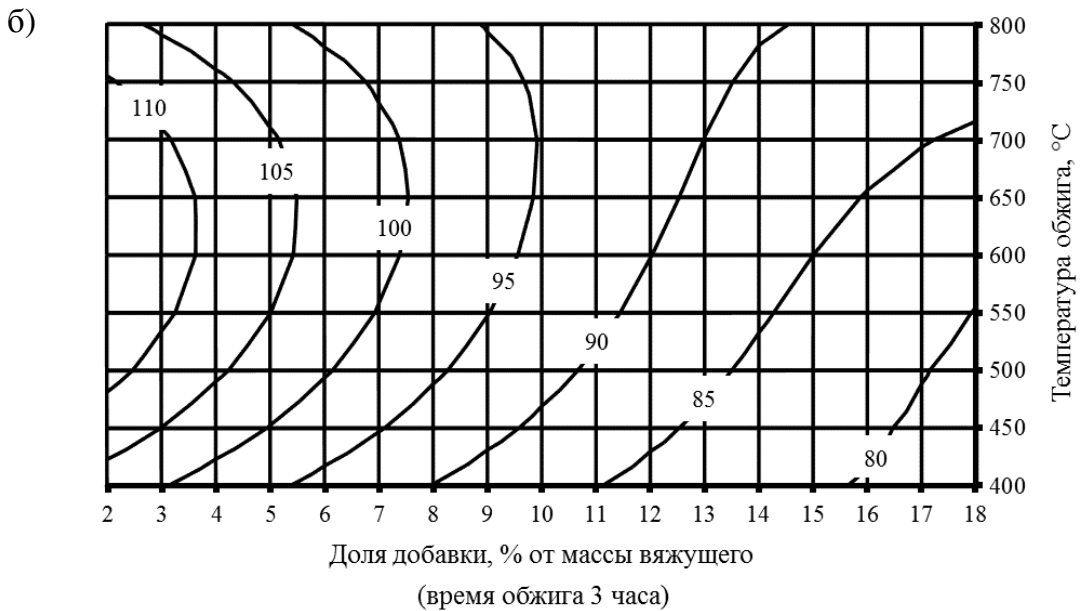
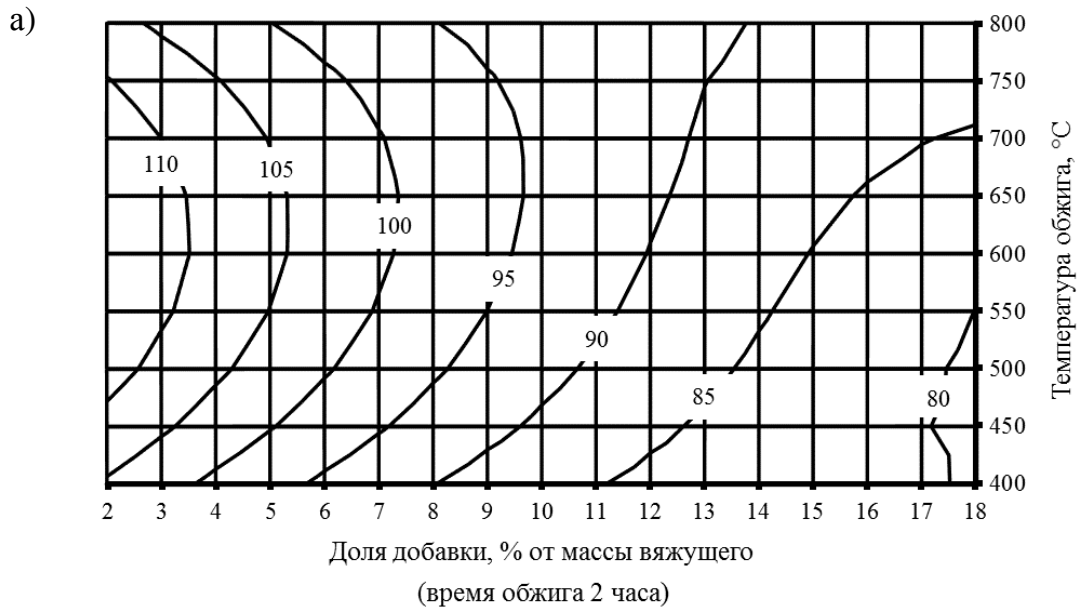


Рисунок 3.17 – Изолинии изменения предела прочности при сжатии (730 суток) цементного камня в зависимости от доли добавки и температуры обжига в течение:
а – двух часов; б – трех часов; в – четырех часов

Согласно данным рисунка 3.18, увеличение концентрации Старошайговской глины, не прошедшей высокотемпературную обработку, от 2 до 18 % от массы вяжущего приводит к снижению прочностных характеристик цементного камня на 32÷35 % от исходного значения бездобавочного состава (№16) в соответствующем возрасте (7, 28 и 730 суток). Анализ эффективности термообработки ГС на возможность повышения физико-механических показателей модифицированных цементных композитов представлен в параграфе 3.3.2.

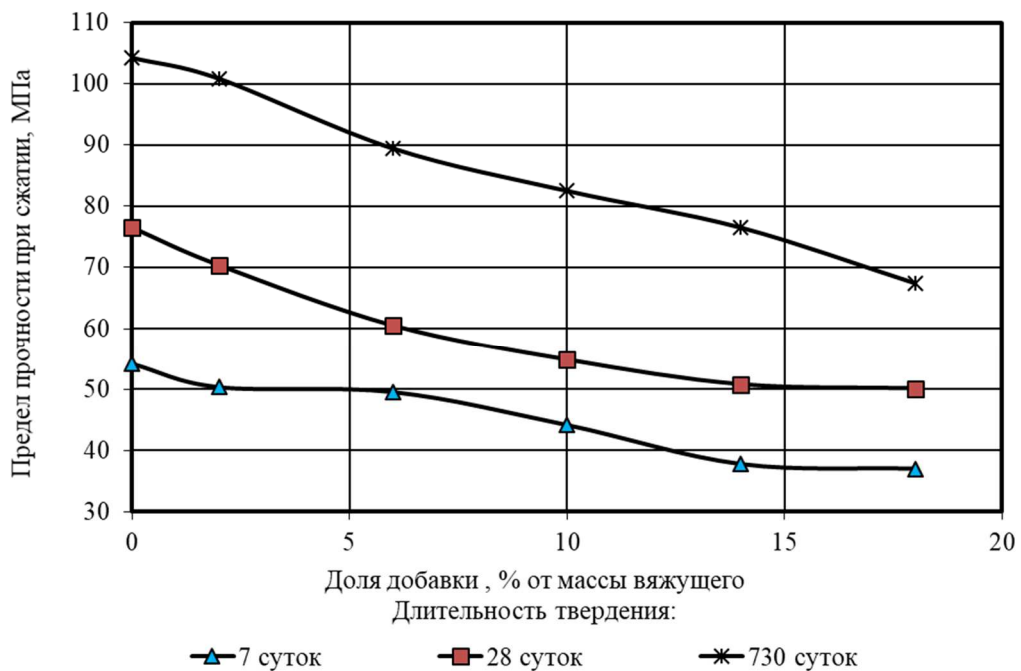


Рисунок 3.18 – Изменение предела прочности при сжатии ЦК в зависимости от концентрации Старошайговской глины (без термической обработки) в составе вяжущего

Важной характеристикой твердеющих цементных систем, помимо прочностных показателей в проектном возрасте, является доля ранней прочности, достигаемой композитами в начальные сроки твердения. Установлено (рисунок 3.19), что введение в состав смешанного цементного вяжущего минеральных добавок на основе обожженной глины Старошайговского месторождения приводит к повышению скорости набора ранней прочности. Доля ранней прочности цементного камня к 7 суткам твердения для ряда модифицированных смесей (№ 8-10) достигает 84÷87 % при 71 % для немодифицированного контрольного

состава (№ 16). При этом наибольшая доля ранней прочности при сжатии для составов, модифицированных добавками на основе необожженной ГС, зафиксирована (рисунок 3.20) при концентрации добавок 6÷10 % (составы № 18, 19).

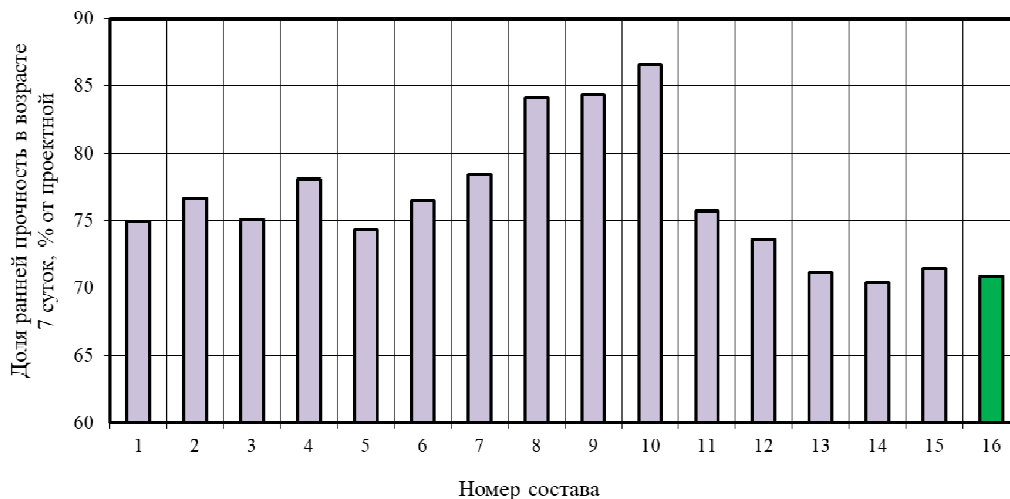


Рисунок 3.19 – Изменение доли ранней прочности при сжатии модифицированного добавками на основе обожженной ГС цементного камня в возрасте 7 суток по отношению к проектной прочности (номера составов согласно данным таблицы 3.7)

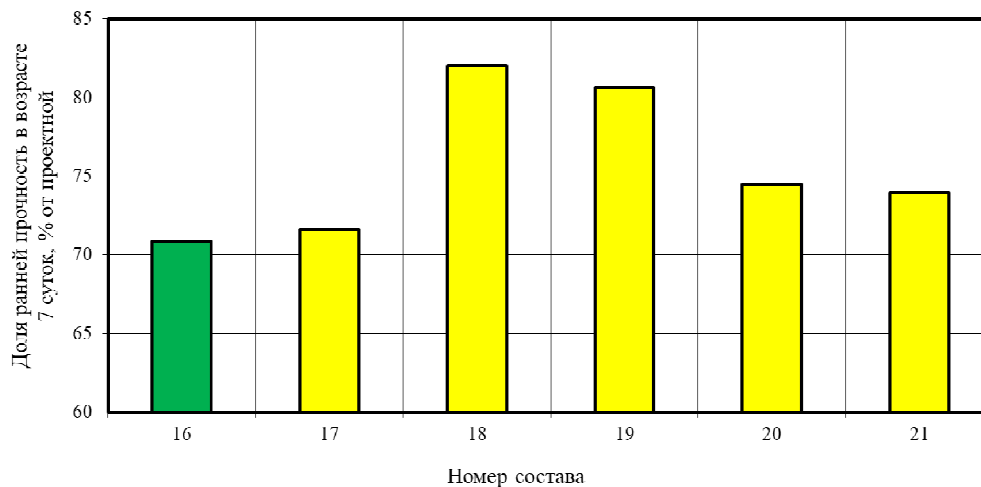


Рисунок 3.20 – Изменение доли ранней прочности при сжатии модифицированного добавками на основе необожженной ГС цементного камня в возрасте 7 суток по отношению к проектной прочности (номера составов согласно данным таблицы 3.7)

Анализ изолиний изменения доли ранней прочности при сжатии в зависимости от варьируемых факторов показал (рисунок 3.21), что наибольшая скорость набора прочности при сжатии цементного камня к 7 суткам достигнута при температурах обжига 400 и 800 °С при введении модифицирующих добавок в количестве 5÷13 % от массы вяжущего.

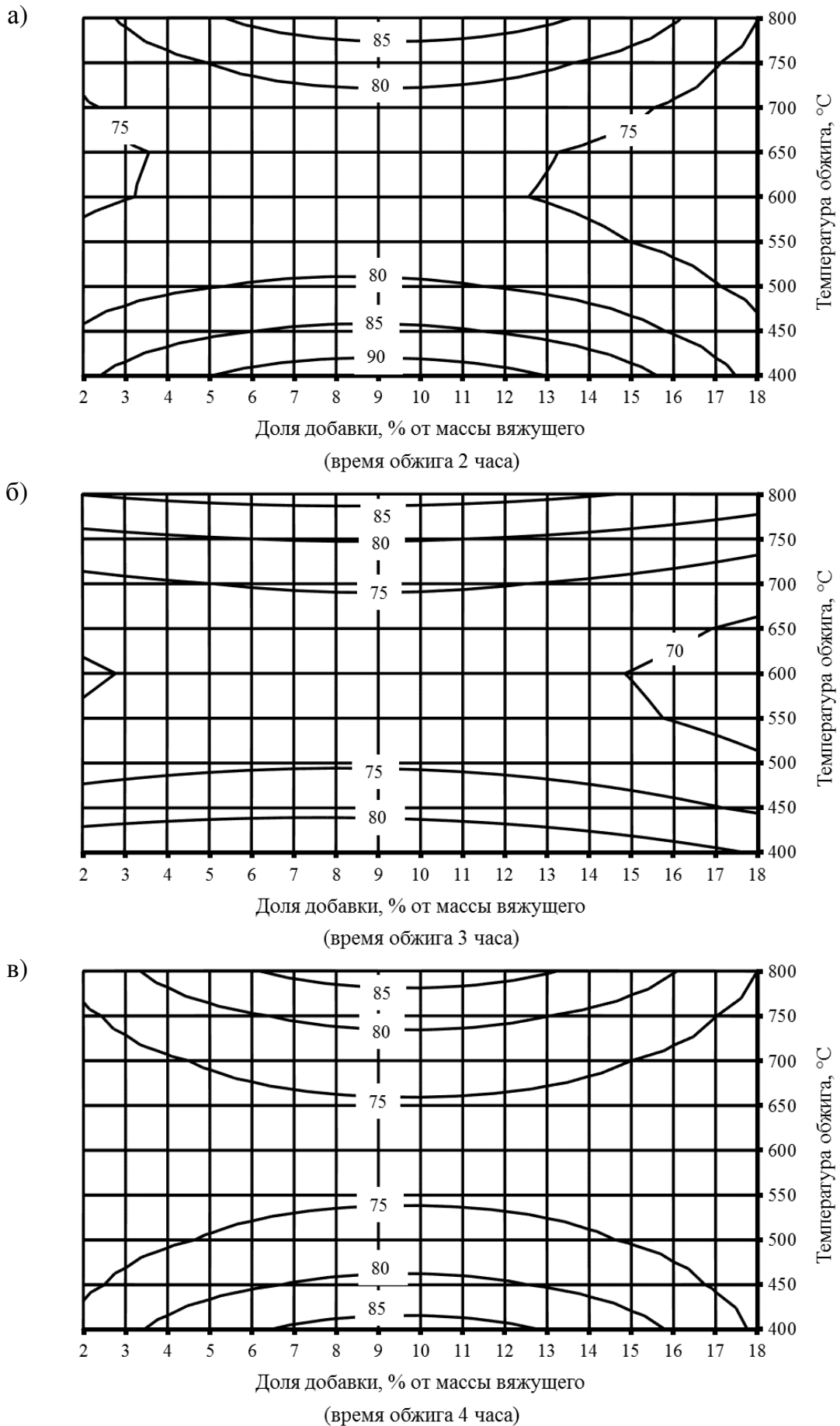


Рисунок 3.21 – Изолинии изменения доли ранней прочности цементного камня в возрасте 7 суток (% к проектной) в зависимости от доли добавки и температуры обжига в течение: а – двух часов; б – трех часов; в – четырех часов

Исходя из вышеприведенных экспериментальных данных, подтверждена возможность получения смешанного цементного вяжущего, модифицированного добавками обожженной глины Старошайговского месторождения Республики Мордовия, прочностные показатели композитов на основе которого не уступают контрольному составу без минеральной добавки. Полученные данные подтверждают перспективность и актуальность направления по разработке минеральных добавок для цементных систем на основе полиминеральных глин, что позволит расширить номенклатуру выпускаемых на сегодняшний день модификаторов за счёт более полного использования местной сырьевой базы. По результатам проведённых исследований опубликованы работы [177-183].

3.3.2 Оптимизация режимов термообработки глинистых пород Старошайговского месторождения для получения смешанных цементных вяжущих с комплексом улучшенных свойств

С целью установления наиболее эффективных концентраций разрабатываемых добавок, а также режимов их обжига, дальнейший анализ изменения упруго-прочностных характеристик модифицированного цементного камня в возрасте 28 суток производился в относительных единицах:

- вариант 1 – относительно состава № 16 (таблица 3.8);
- вариант 2 – относительно составов № 17–21 (при одной концентрации вводимых добавок).

Полиномиальные уравнения изменения относительных предела прочности $\Delta R_{\text{сж.28}}$ и модуля упругости $\Delta E_{\text{сж.28}}$ при сжатии, а также предела прочности на растяжение при изгибе $\Delta R_{\text{изг.28}}$ (к составу №16) представлены зависимостями:

$$\begin{aligned} \Delta R_{\text{сж.28}}^{16} = & 0,874 + 0,012 \cdot x_1 + 0,004 \cdot x_2 - 0,106 \cdot x_3 - 0,012 \cdot x_1 \cdot x_2 - \\ & - 0,006 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,004 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,002 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,109 \cdot x_1^2 + \\ & + 0,008 \cdot x_2^2 + 0,01 \cdot x_3^2 + 0,009 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 0,017 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + \\ & + 0,048 \cdot x_1^2 \cdot x_3 + 0,005 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2; \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \Delta R_{\text{изг.28}}^{16} = & 0,905 + 0,05 \cdot x_1 - 0,014 \cdot x_2 - 0,032 \cdot x_3 - 0,005 \cdot x_1 \cdot x_2 + \\ & + 0,005 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,001 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,006 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,009 \cdot x_1^2 + \\ & + 0,035 \cdot x_2^2 + 0,005 \cdot x_3^2 + 0,025 \cdot x_1^2 \cdot x_2 - 0,019 \cdot x_1 \cdot x_2^2 - \\ & - 0,009 \cdot x_1^2 \cdot x_3 - 0,015 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2; \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{сж.28}}^{16} = & 0,874 + 0,049 \cdot x_1 + 0,002 \cdot x_2 - 0,073 \cdot x_3 - 0,007 \cdot x_1 \cdot x_2 + \\ & + 0,002 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,002 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,004 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,006 \cdot x_1^2 - \\ & - 0,017 \cdot x_2^2 + 0,022 \cdot x_3^2 + 0,011 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 0,008 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + \\ & + 0,019 \cdot x_1^2 \cdot x_3 - 0,021 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Относительно составов № 17–21:

$$\begin{aligned} \Delta R_{\text{сж.28}}^{17-21} = & 1,221 + 0,016 \cdot x_1 + 0,006 \cdot x_2 - 0,039 \cdot x_3 - 0,014 \cdot x_1 \cdot x_2 - \\ & - 0,005 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,004 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,002 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,152 \cdot x_1^2 + \\ & + 0,011 \cdot x_2^2 - 0,006 \cdot x_3^2 + 0,01 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 0,187 \cdot x_1 \cdot x_2^2 + \\ & + 0,055 \cdot x_1^2 \cdot x_3 + 0,003 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2; \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \Delta R_{\text{изг.28}}^{17-21} = & 1,097 + 0,061 \cdot x_1 - 0,017 \cdot x_2 + 0,009 \cdot x_3 - 0,005 \cdot x_1 \cdot x_2 + \\ & + 0,008 \cdot x_1 \cdot x_3 + 1,069 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,007 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,012 \cdot x_1^2 + \\ & + 0,043 \cdot x_2^2 + 0,001 \cdot x_3^2 + 0,030 \cdot x_1^2 \cdot x_2 - 0,023 \cdot x_1 \cdot x_2^2 - \\ & - 0,006 \cdot x_1^2 \cdot x_3 - 0,024 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2; \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{сж.28}}^{17-21} = & 1,095 + 0,062 \cdot x_1 + 0,002 \cdot x_2 + 0,042 \cdot x_3 - 0,008 \cdot x_1 \cdot x_2 + \\ & + 0,009 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,001 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,004 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,007 \cdot x_1^2 - \\ & - 0,021 \cdot x_2^2 + 0,133 \cdot x_3^2 + 0,014 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 0,016 \cdot x_1 \cdot x_2^2 - \\ & - 0,017 \cdot x_1^2 \cdot x_3 - 0,118 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Проведем анализ эффективности использования минеральных добавок на основе термоактивированных глинистых пород Старошайговского месторождения с помощью метода экспериментально-статистического моделирования [184]. Определим объем допустимой области, разделив весь объем модельных показателей модифицированного цементного камня на: область допустимых решений ($Y \geq Y_{\text{треб.}}$) и запрещенную область ($Y < Y_{\text{треб.}}$). Объем допустимой области Ω ($0 \leq \Omega \leq 100\%$), определяемый как отношение числа составов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям, к общему числу исследуемых композитов, является одним из основных показателей полей свойств материала, характеризующих устойчивость технологии. Чем ближе Ω к нулю, тем сложнее технологу реализовать выбранное в этой области эффективное решение [184].

Расчет предсказанных значений прочностных показателей осуществлялся для абсолютных показателей исследуемых свойств модифицированного цементного камня по полиномиальным уравнениям (3.8) – (3.10); для относительных (вариант 2) – по (3.14) – (3.16). Анализ проводился на основе расчета 7500 модельных точек.

Значения $Y_{\text{треб.}}$ в абсолютных показателях (вариант 1) соответствовали свойствам немодифицированного контрольного камня (таблица 3.8):

1. прочность при сжатии $R_{\text{сж.28}} = 76,5$ МПа;
2. прочность на растяжение при изгибе $R_{\text{изг.28}} = 11,6$ МПа;
3. модуль упругости при сжатии $E_{\text{сж.28}} = 21706$ МПа.

Уровень $Y_{\text{треб.}}$ при анализе по второму варианту (составы № 17–21), проводимому в относительных единицах, соответствовал 1,0.

Графические зависимости, показывающие характер изменения объемов допустимых областей в зависимости от уровней прочностных показателей модифицированных цементных композитов, представлены на рисунке 3.22 (а, в, д) и рисунке 3.23 (а, в, д), соответственно, при проведении анализа по абсолютным (вариант 1, состав № 16) и относительным (вариант 2, составы № 17–21) величинам. Кривые изменения частоты появления события, характеризующие устойчивость технологии, приведены на рисунках 3.22 (б, г, е) и 3.23 (б, г, е). Вертикальными штриховыми линиями на рисунках 3.22 и 3.23 показаны уровни $Y_{\text{треб.}}$.

Из анализа представленных данных установлено, что объем допустимой области, рассчитанный для трех отдельно анализируемых показателей, при сравнении модельных составов с контрольным немодифицированным (№ 16) составляет для предела прочности при сжатии и на растяжение при изгибе, соответственно, 14,5 и 10,0 % (красная штриховая линия); для модуля упругости при сжатии – 17,1 % (рисунок 3.22, таблица 3.9). Значительно более высокие показатели объема допустимой области, превышающие 99,4 %, достигнуты при использовании термоактивированных МД на основе ГС по сравнению с теми же концентрациями добавок, не подверженных высокотемпературному обжигу, что

подтверждает целесообразность термоактивации глинистых пород при использовании их в составах цементных композитов.

Кривые распределения частоты появления событий в зависимости от уровней свойств позволяют выявить наиболее часто встречающиеся характеристики в исследуемом диапазоне варьируемых факторов (рисунки 3.22 и 3.23 – б, г, е). Наибольшая частота появления зафиксирована для предела прочности при сжатии на уровне 50÷60 МПа; предела прочности на растяжение при изгибе – 10÷11 МПа; модуля упругости при сжатии – 17000÷19000 МПа (рисунок 3.22, б, г, е). Из анализа рисунка 3.23 (б, г, е) следует, что наиболее устойчивое повышение свойств достигает 10÷20, 8÷17 и 10÷20 %, соответственно, для предела прочности при сжатии и на растяжение при изгибе, а также модуля упругости при сжатии.

Таблица 3.9 – Объем допустимых областей упруго-прочностных характеристик модифицированного цементного камня

Исследуемые характеристики	Объем допустимой области Ω , %			
	отдельно по критериям		обобщенный	
	вариант 1 (№16)	вариант 2 (№17-21)	вариант 1 (№16)	вариант 2 (№17-21)
Предел прочности при сжатии, МПа	14,5	99,4	5,5	99,1
Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа	10,0	100,0		
Модуль упругости при сжатии, МПа	17,1	99,6		

Проведем многокритериальную оптимизацию модельных составов модифицированного цементного камня с целью выявления композитов, отвечающих всем трем вышеприведенным требованиям (контрольный состав №16):

$$R_{сж.28} \geq 76,5 \text{ МПа}; R_{изг.28} \geq 11,6 \text{ МПа}; E_{сж.28} \geq 21706 \text{ МПа.} \quad (3.17)$$

Для выявления оптимальных составов воспользуемся методом скаляризации [185]. Максимум целевой функции при оптимизации составов модифицированного цементного камня определялся по следующей формуле:

$$q(x_1, x_2, x_3) = \min \left\{ \frac{R_{сж.}^{28}}{R_{сж.треб.}^{28}}, \frac{R_{изг.}^{28}}{R_{изг.треб.}^{28}}, \frac{E_{сж.}^{28}}{E_{сж.треб.}^{28}} \right\}. \quad (3.18)$$

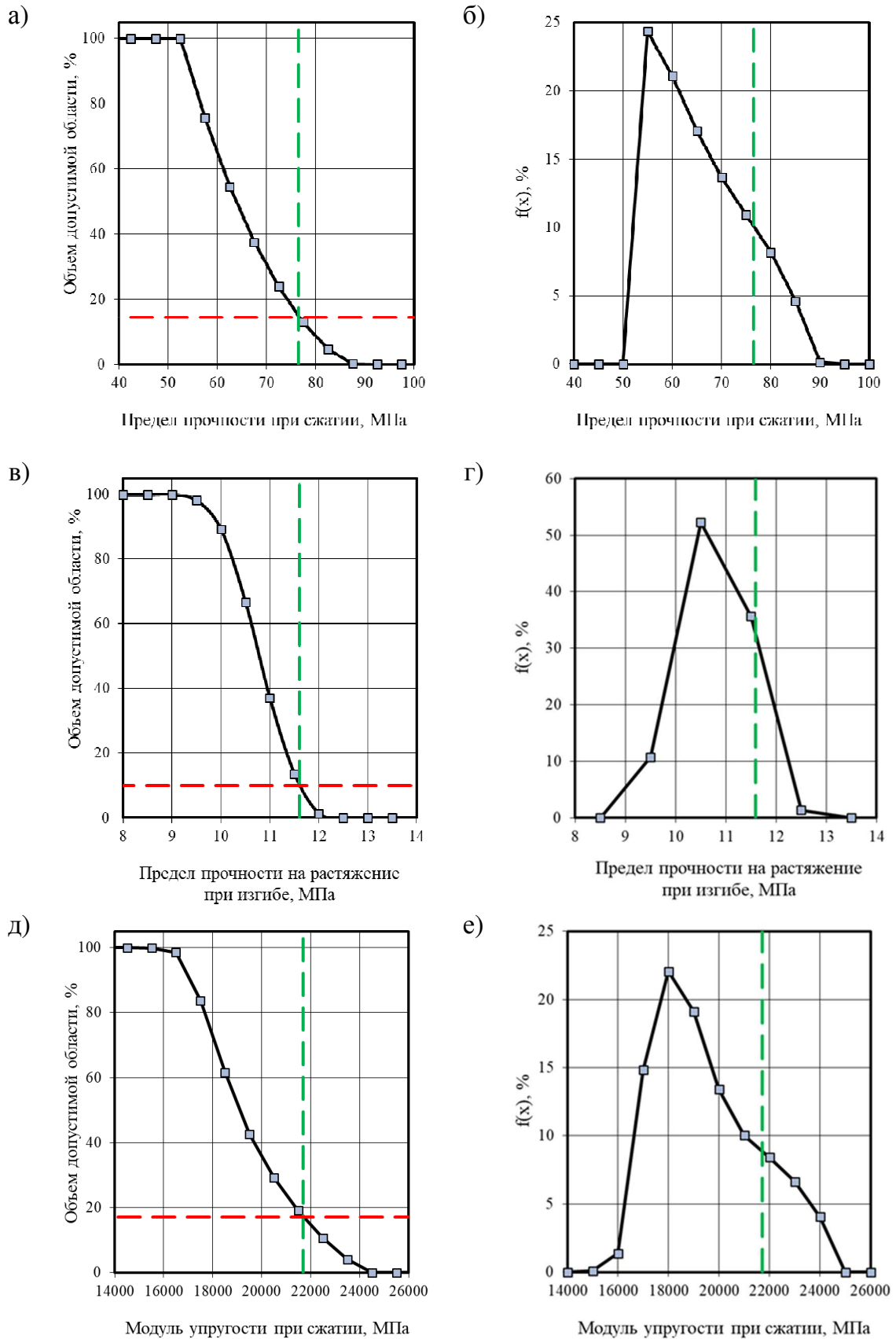


Рисунок 3.22 – Кривые изменения объемов допустимых областей (а, в, д) и частоты появления событий (б, г, е) в зависимости от уровней пределов прочности при сжатии (а, б) и на растяжение при изгибе (в, г), модуля упругости при сжатии (д, е) модифицированных цементных композитов в возрасте 28 суток (в абсолютных величинах)

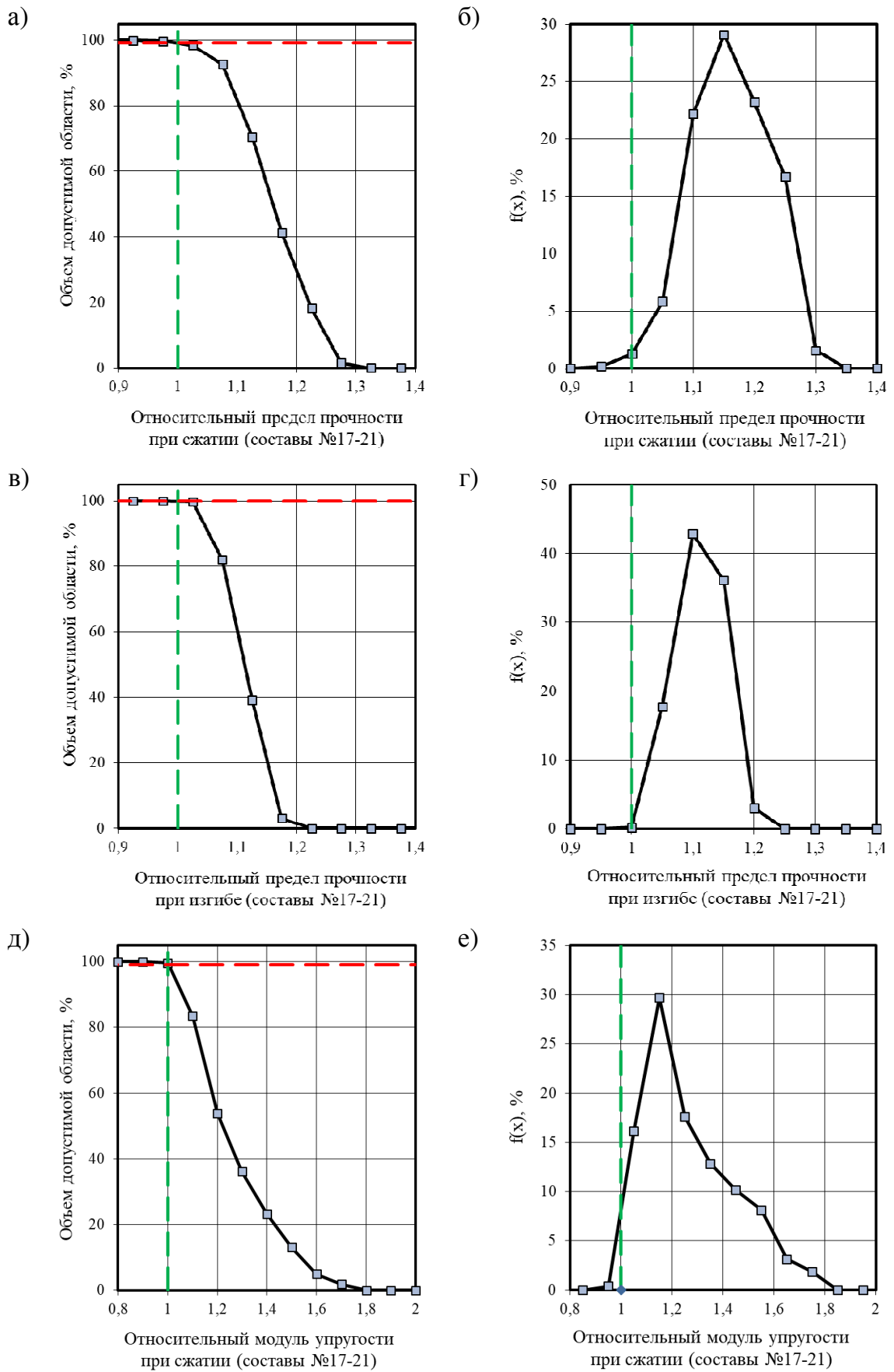


Рисунок 3.23 – Кривые изменения объемов допустимых областей (а, в, д) и частоты появления событий (б, г, е) в зависимости от уровней пределов прочности при сжатии (а, б) и на растяжение при изгибе (в, г), модуля упругости при сжатии (д, е) модифицированных цементных композитов в возрасте 28 суток (в относительных величинах)

На основе проведенного анализа установлено, что объем допустимой области при обеспечении всех трех требований (3.17) уменьшается для варианта 1 до 5,5 %. При этом для варианта 2 показатель Ω практически не снижается (99,1 %), что свидетельствует об эффективности обжига при всех уровнях исследуемых температур (400÷800 °С) и длительности (2÷4 часа). Учитывая это, целесообразно провести дополнительную оптимизацию режима термообработки порошков исследуемых глинистых пород с целью снижения затрат на его реализацию.

Проведем анализ областей допустимых значений физико-механических характеристик модифицированного цементного камня (вариант 1) в зависимости от температуры и длительности обжига ГС (рисунок 3.24). Для этого выполним расчет минимальных и максимальных уровней модельных характеристик в зависимости от варьируемых факторов. Установлено незначительное изменение граничных значения пределов прочности при сжатии (рисунок 3.24, б) и на растяжение при изгибе (рисунок 3.24, г) при увеличении длительности обжига от двух до четырех часов. При этом выявлена возможность повышения предела прочности при сжатии по сравнению с контрольным немодифицированным составом № 16 в диапазоне температур от 460 до 780 °С (рисунок 3.24, а), предела прочности на растяжение при изгибе – от 520 до 800 °С (рисунок 3.24, в). Повышение температуры обжига МД на основе ГС способствует увеличению как минимального, так и максимального уровней относительного модуля упругости на всем диапазоне исследуемых температур (400÷800 °С).

Совмещение всех трех исследуемых физико-механических характеристик модифицированного цементного камня на одних графических зависимостях (рисунок 3.25) позволило выявить наиболее оптимальные режимы обжига. Установлена возможность повышения оптимизируемых показателей модифицированного цементного камня в области температур от 520 до 780 °С (рисунок 3.25, а). Варьирование длительности обжига глинистых пород Старошайговского месторождения на всех исследуемых временных интервалах дает возможность получать составы, не уступающие контрольному немодифицированному композиту (состав № 16).

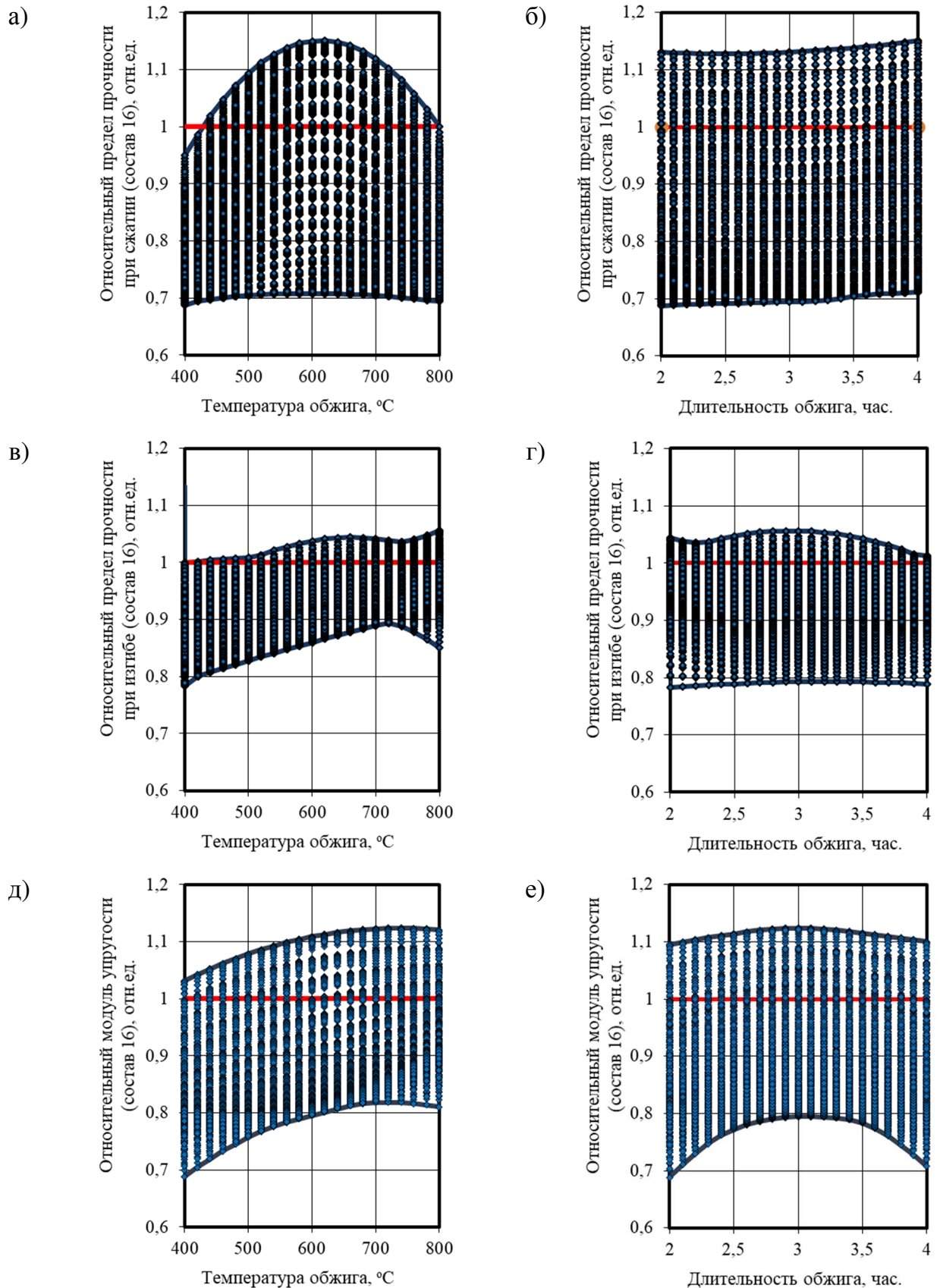


Рисунок 3.24 – Изменение областей допустимых решений физико-механических характеристик (а, б – предел прочности при сжатии; в, г – предел прочности на растяжение при изгибе; д, е – модуль упругости при сжатии) модельных составов модифицированного цементного камня (28 суток) в зависимости от температуры (а, в, д) и длительности (б, г, е) обжига

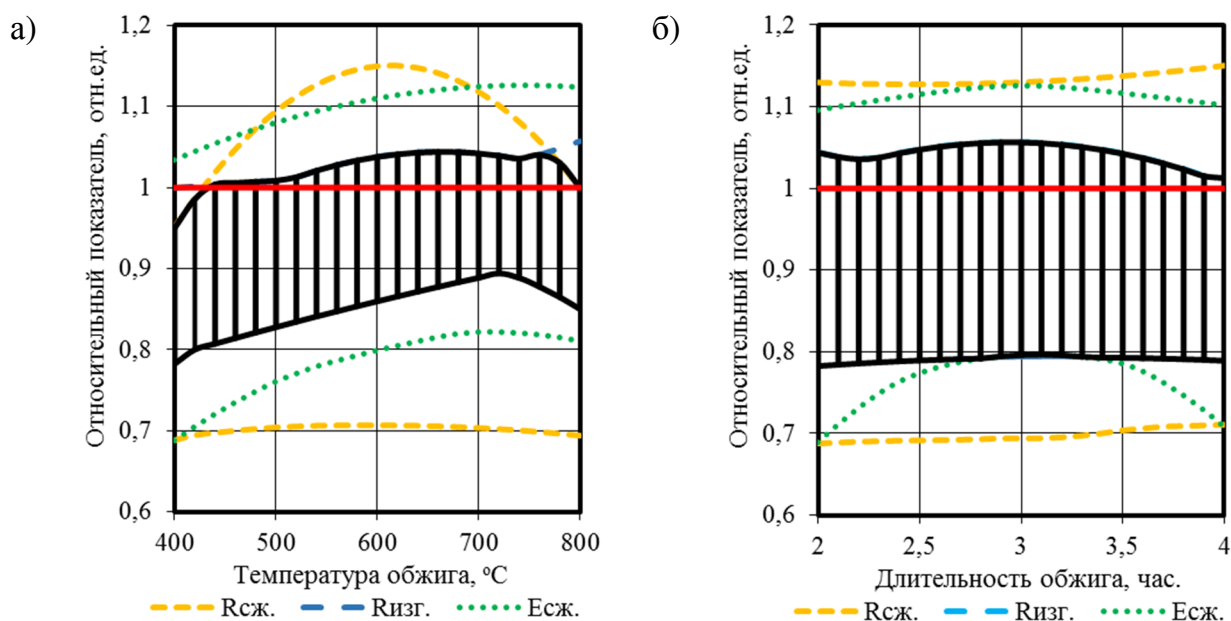
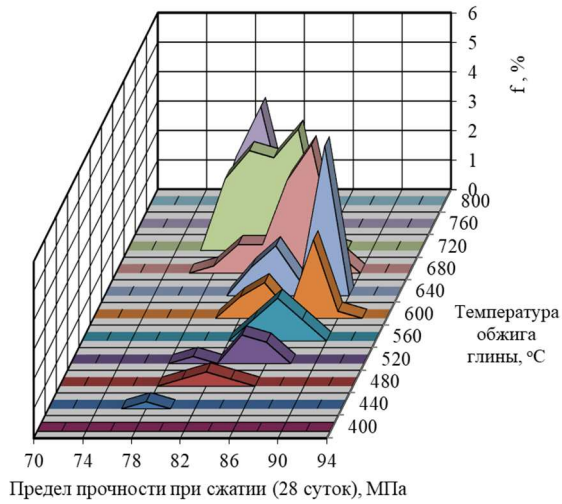


Рисунок 3.25 – Зоны пересечения областей допустимых значений изменения относительных пределов прочности при сжатии и на растяжение при изгибе, модуля упругости при сжатии цементных композитов в зависимости от варьируемых факторов: а – температура обжига; б – длительность обжига

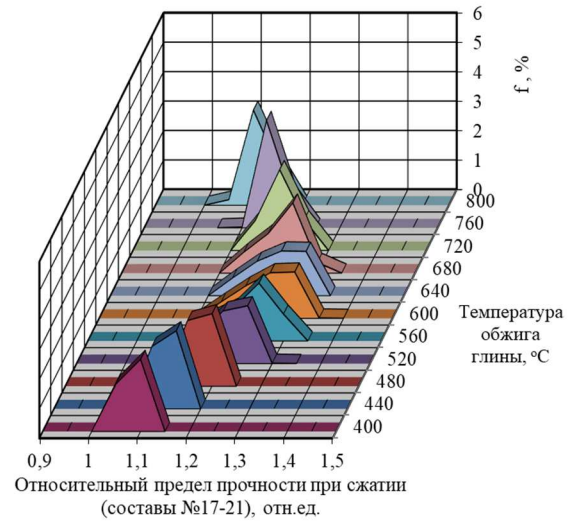
Проведем анализ оптимальных областей варьируемых факторов, построенных для составов модифицированного цементного камня, отвечающих вышеприведенным требованиям (варианты 1 и 2). Для наглядного представления изменения уровней достижимых характеристик, а также частоты их появления в зависимости от диапазонов варьируемых факторов были построены полигоны распределения, представленные на рисунках 3.26 – 3.28.

Установлена возможность достижения предела прочности при сжатии модифицированного цементного камня уровня 80÷88 МПа при температуре обжига 560÷760 °C (рисунок 3.26, а) и концентрации вводимой добавки от 2 до 4 % (рисунок 3.26, д) от массы вяжущего. Эффективность обжига для вышеуказанных температур достигает 30 % (рисунок 3.26, б). При этом длительность обжига, варьируемая в интервале от двух до четырех часов, практически не оказывает влияния на диапазон достигаемого предела прочности при сжатии (рисунок 3.26, в, г), что свидетельствует о возможности ограничения длительности термоактивации на нижнем временном уровне.

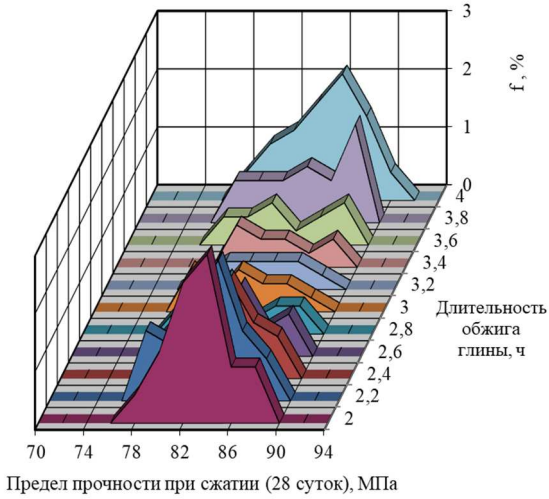
а)



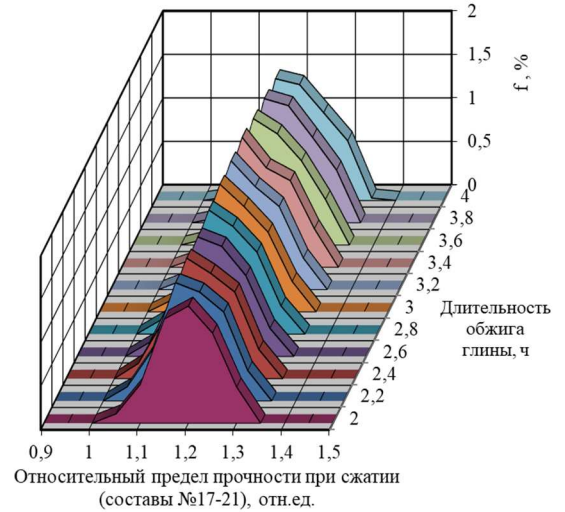
б)



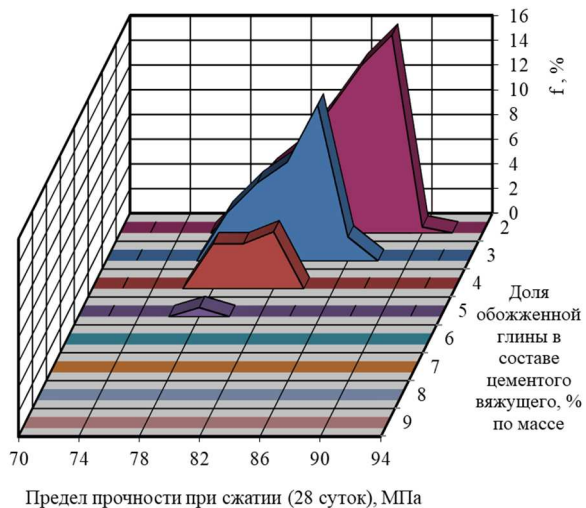
в)



г)



д)



е)

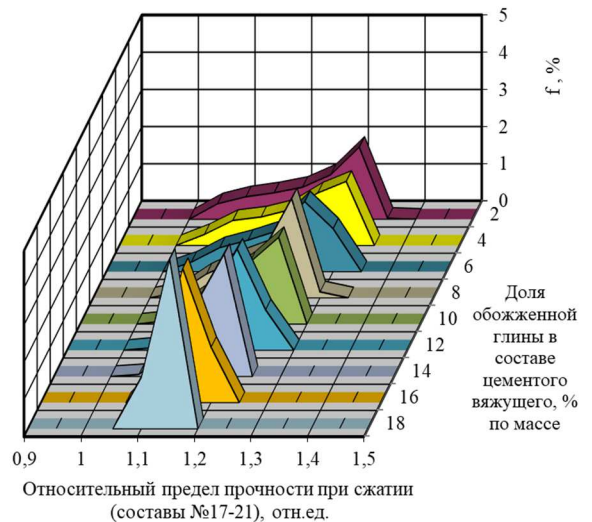
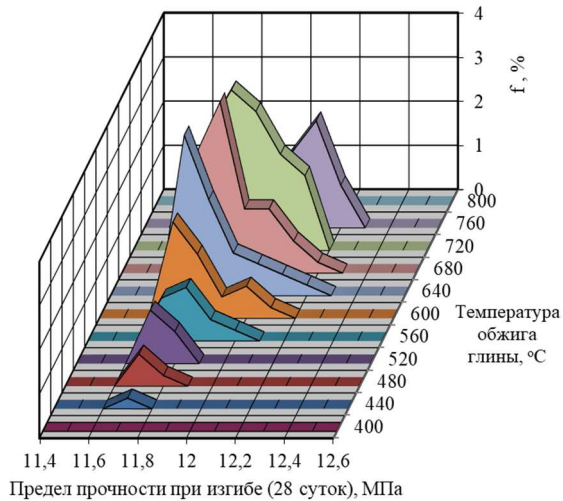
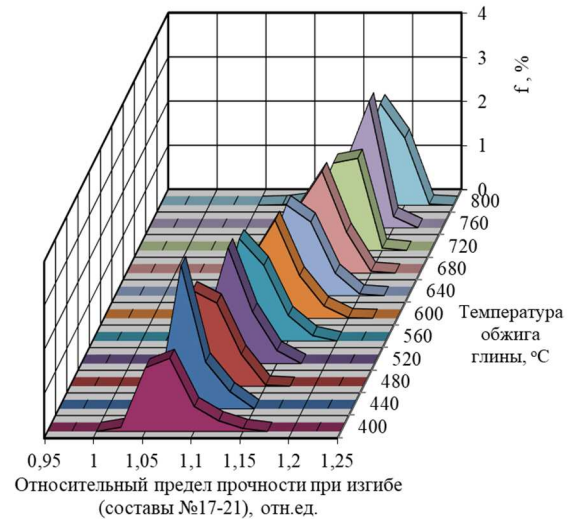


Рисунок 3.26 – Полигоны распределения предела прочности при сжатии в абсолютных (а, в, д) и относительных (б, г, е) величинах модифицированного цементного камня в возрасте 28 суток: а, б – от температуры обжига; в, г – от длительности обжига; д, е – от доли обожженной глины в составе цементного вяжущего

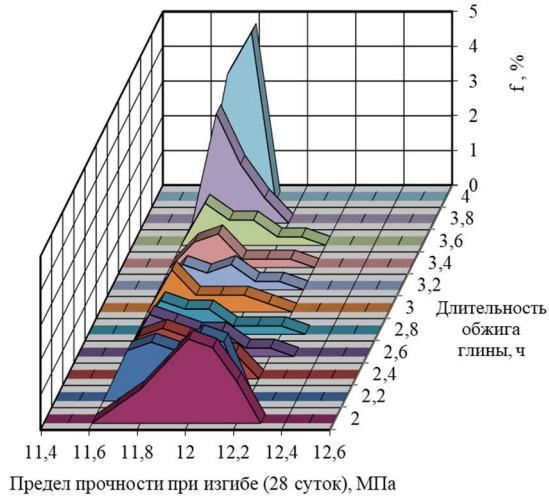
а)



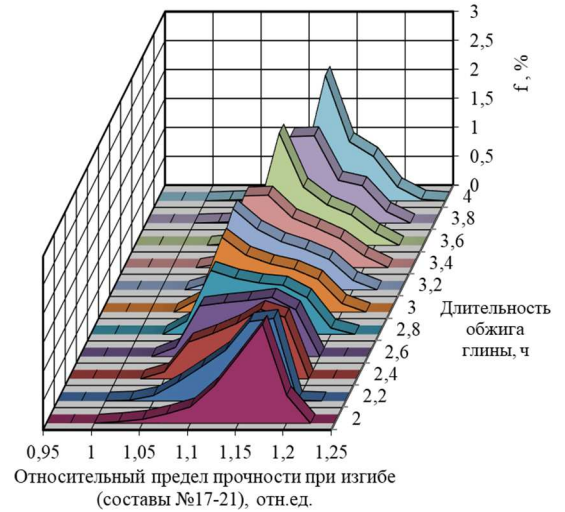
б)



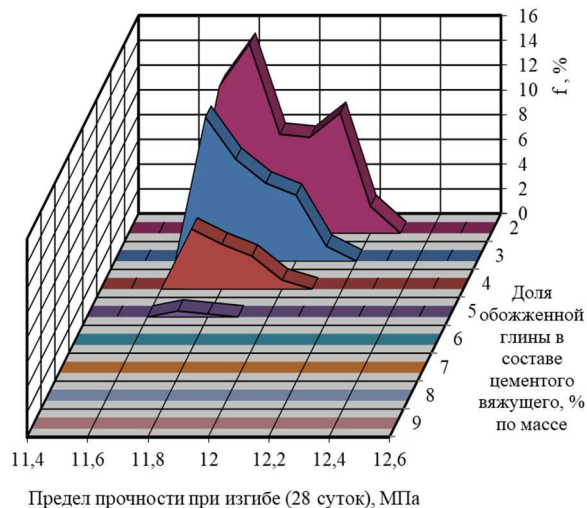
в)



г)



д)



е)

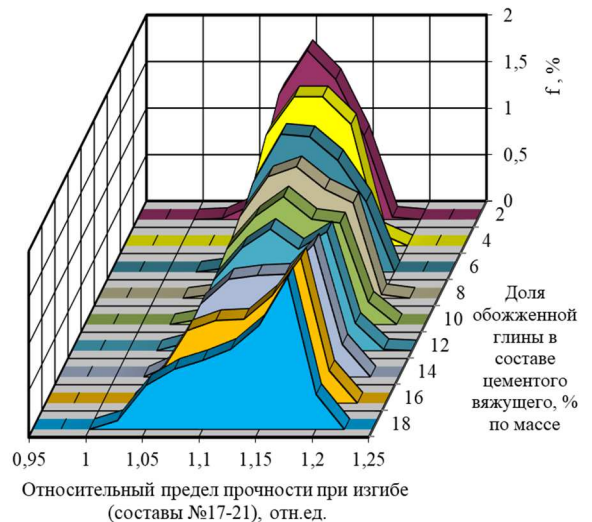
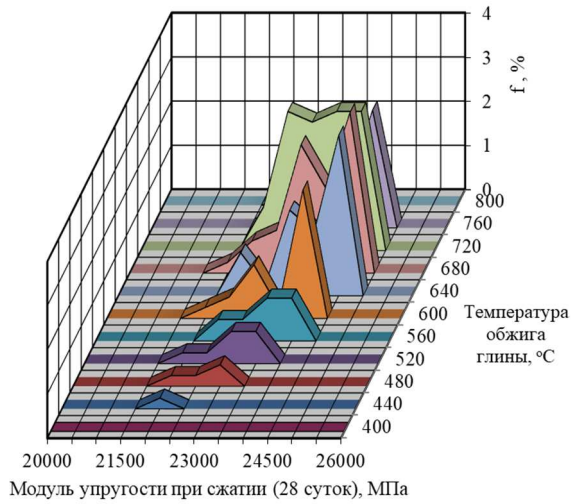
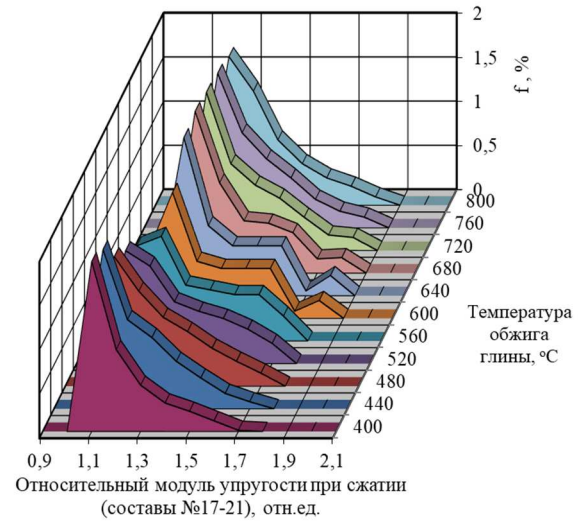


Рисунок 3.27 – Полигоны распределения предела прочности на растяжение при изгибе в абсолютных (а, в, д) и относительных (б, г, е) величинах модифицированного цементного камня в возрасте 28 суток:
 а, б – от температуры обжига; в, г – от длительности обжига;
 д, е – от доли обожженной глины в составе цементного вяжущего

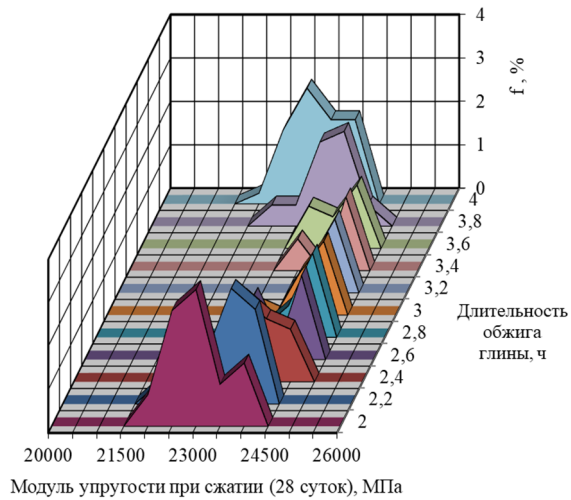
а)



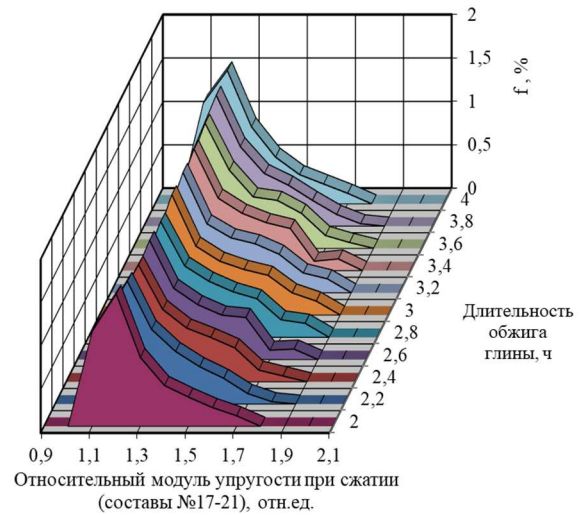
б)



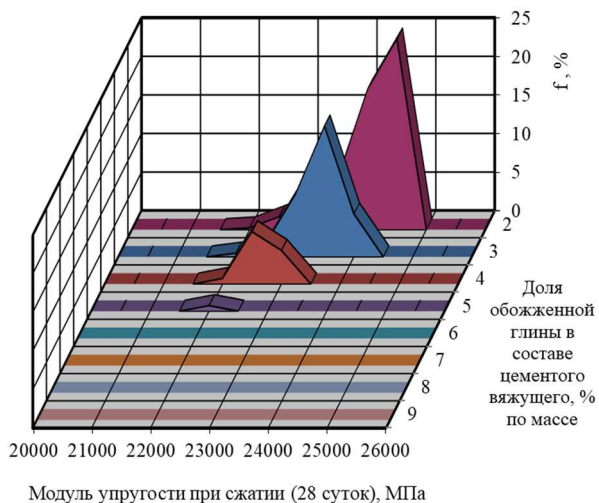
в)



г)



д)



е)

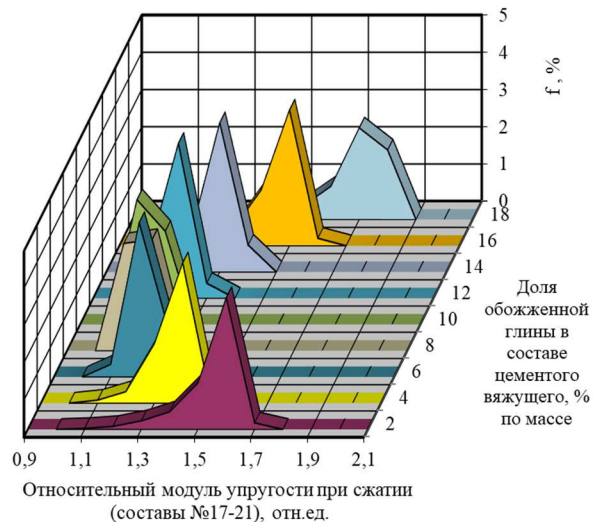


Рисунок 3.28 – Полигоны распределения модуля упругости при сжатии в абсолютных (а, в, д) и относительных (б, г, е) величинах модифицированного цементного камня в возрасте 28 суток: а, б – от температуры обжига; в, г – от длительности обжига; д, е – от доли обожженной глины в составе цементного вяжущего

Анализ варьирования предела прочности модифицированного цементного камня на растяжение при изгибе позволил установить (рисунок 3.27), что уровень максимальных показателей ($12 \div 12,3$ МПа) также достигается в области температур $560 \div 760$ °С (рисунок 3.27, а) и концентрации добавки $2 \div 4$ % от массы вяжущего (рис. 3.27, д). Увеличение длительности обжига от двух до четырех часов приводит к снижению уровня максимальных значений предела прочности при сжатии (рисунок 3.27, в). При этом эффективность термоактивации (составы № 17–21) увеличивается с повышением температур на всем исследуемом интервале ($400 \div 800$ °С), достигая 20 % (рисунок 3.27, б).

Наибольшие уровни абсолютных значений модуля упругости зафиксированы при температурах обжига ГС $640 \div 760$ °С и концентрации добавок $2 \div 3$ % от массы вяжущего (рисунок 3.28, а, д). Эффективность повышения данного показателя за счет термоактивации глинистых пород (при обеспечении одних концентраций МД) для ряда составов может достигать 80 % (рисунок 3.28, б, г).

Проведем анализ частоты появления событий, соответствующих достижению физико-механических показателей цементного камня, не уступающих контрольному немодифицированному составу (№ 16), в зависимости от режимов обжига глинистых пород Старошайговского месторождения. При этом рассмотрим как каждый исследуемый показатель модифицированного цементного камня в отдельности, так и при их многокритериальной оптимизации. Частота появления событий в данном случае рассчитывалась в процентах относительно числа значений модельных составов, соответствующих указанной температуре и длительности обжига. При построении карт распределения были отброшены области, для которых частота появления событий была меньше 5 % (белый фон).

Установлено, что наибольшая вероятность ($25 \div 30$ %) появления составов, композиты на основе которых обладают пределом прочности при сжатии выше контрольного бездобавочного композита (76,5 МПа, № 16), достигается при температуре обжига $570 \div 650$ °С, воздействующей в течение $3,7 \div 4$ часов (рисунок 3.29, а). При анализе распределения частоты появления предела прочности на растяжение при изгибе, превышающего 11,6 МПа, выявлено (рисунок 3.29, б), что наибольшие значения получены при обжиге ГС при температуре $780 \div 800$ °С

в течение 2÷4 часов. Также выявлена область с высокой частотой появления событий, соответствующая температуре 645÷800 °С при длительности обжига 2÷2,3 часа. Область оптимума при исследовании изменения модуля упругости при сжатии формируется при температуре 765÷800 °С и длительности обжига 2,8÷3,3 часа (рисунок 3.29, в).

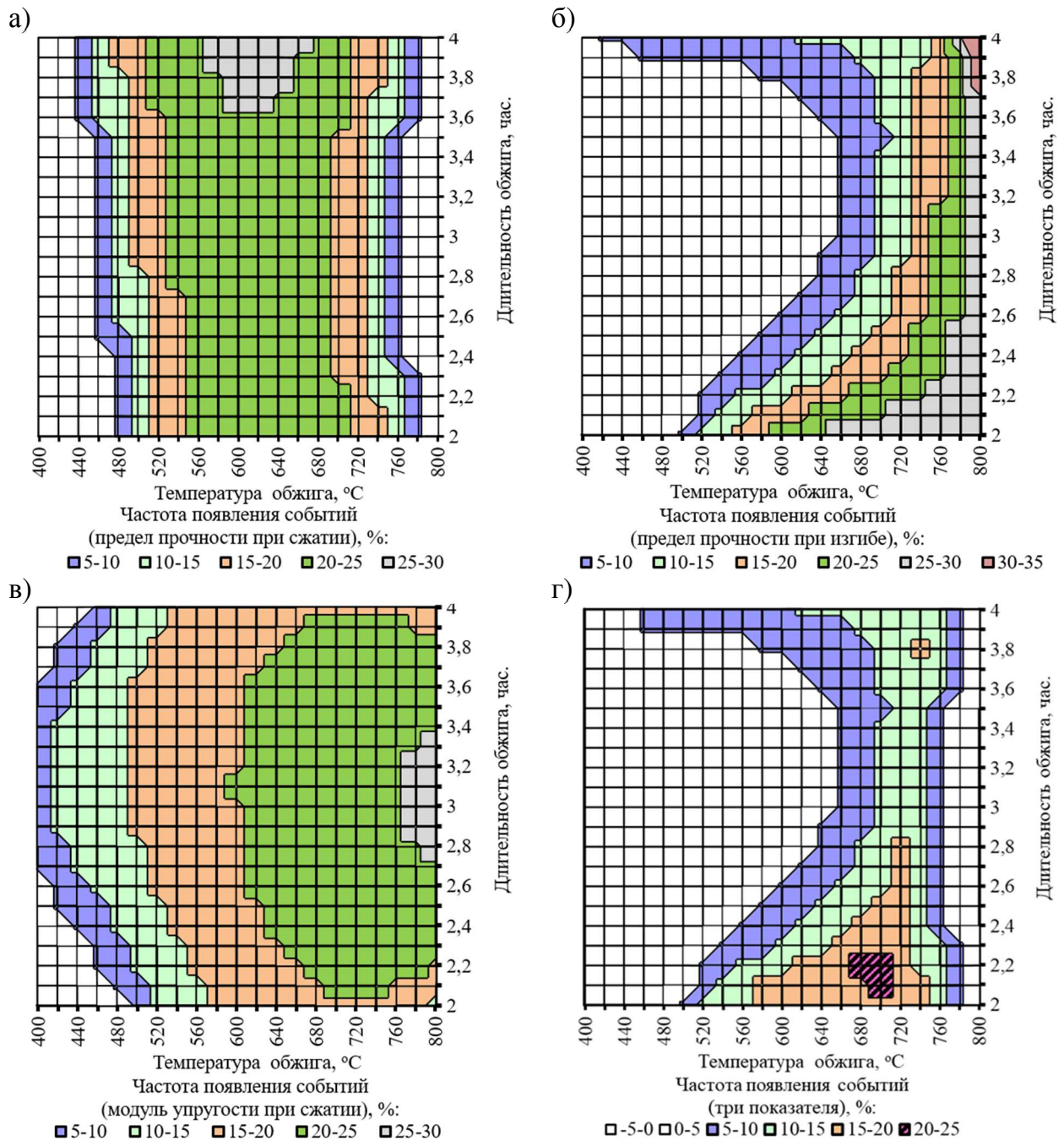


Рисунок 3.29 – Распределение частоты появления составов, физико-механические характеристики композитов на основе которых превышают контрольный немодифицированный состав (№ 16) как при анализе отдельных показателей (а – предел прочности при сжатии, б – предел прочности на растяжение при изгибе, в – модуль упругости при сжатии), так и проведении многокритериальной оптимизации (г) в зависимости от температуры и длительности обжига

Результаты многокритериальной оптимизации частоты появления событий свидетельствуют (рисунок 3.29, г), что данная область соответствует температуре $670 \div 715$ °С и длительности обжига $2,05 \div 2,25$ часа. На основе проведенных экспериментальных исследований и математического моделирования, а также с целью снижения расходов на термоактивацию минеральных добавок на основе глинистого сырья Республики Мордовия для дальнейших исследований (главы 4 и 5) был выбран режим обжига – 700 °С с экзотермической выдержкой в течение двух часов. По результатам проведенных исследований опубликованы работы [186–188].

3.4 Исследование активности смешанного цементного вяжущего с добавками глин Никитского и Старошайговского месторождений после термической обработки

Следующий этап экспериментальных исследований был связан с оценкой активности смешанного цементного вяжущего при введении в состав мелкозернистых бетонных смесей обожженных глин Никитского и Старошайговского месторождений. Изучение влияния указанных минеральных добавок после термической обработки проводилось согласно ГОСТ Р 56178-2014 [168] при соотношении вяжущего и монофракционного Вольского песка 1:3.

Добавки на основе ГН и ГС вводились в состав смешанного вяжущего в количестве 10 % от массы вяжущего. Обжиг глин производился при температурах 200, 400, 600, 700, 800 и 900 °С. Длительность обжига на указанных температурных уровнях была фиксированной и составляла два часа.

Водовязущее отношение принималось одинаковым для всех составов – $V/(Ц+МД)=0,42$; портландцемент – Ц1 (ЦЕМ I 42,5Б производства АО «Мордовцемент»). Режимы тепловлажностной обработки образцов приведены в параграфе 2.2.

Испытание образцов, согласно требованиям п. 9.4.1.9 ГОСТ 56178-2014 [168], проводилось через четыре часа после окончания тепловлажностной обра-

ботки. Контрольным составом, помимо немодифицированного, являлся цементный камень с добавкой метакеолина МКЖЛ-2 (ООО «Пласт-Рифей», удельная поверхность 16500 см²/г). Результаты исследования приведены в таблице 3.10 и на рисунке 3.30.

Таблица 3.10 – Влияние температуры обжига глин на активность смешанного цементного вяжущего

Температура обжига глины, °С	Эффект от обжига (Э _{обж.}), отн. ед.	
	добавка на основе ГН	добавка на основе ГС
200	1,02	1,00
400	1,05	1,01
600	1,08	1,04
700	1,11	1,05
800	1,04	1,02
900	1,04	1,01

Установлено (рисунок 3.30), что обжиг Никитской и Старошайговской глин позволяет повысить предел прочности при сжатии мелкозернистого бетона, соответственно, с 32,9 и 31,1 МПа (для составов с добавками необожженных глин) до 33,6÷36,4 и 31,2÷32,7 МПа. При этом активность цементного вяжущего с добавками термоактивированной Никитской глины выше, чем в составах со Старошайговской глиной при любой температуре обжига в исследуемом диапазоне, что объясняется большим содержанием реакционноспособных глинистых минералов.

Предел прочности при сжатии мелкозернистых бетонов, используемых в качестве контрольных, составляет 34,7 и 35,2 МПа соответственно для немодифицированного и модифицированного 10% МКЖЛ-2 составов. Термическая обработка Старошайговской глины не позволяет получить смешанное цементное вяжущее (рисунок 3.30, б) с активностью, превышающей аналогичный показатель для портландцемента без МД (индекс активности обожженной глины – 90÷94 %). В тоже время замена 10 % портландцемента добавкой глины Никитского месторождения, обожженной при 600÷700 °С, позволяет достичь прочность при сжатии, равную 35,5÷36,4 МПа, что выше аналогичных показателей контрольных составов.

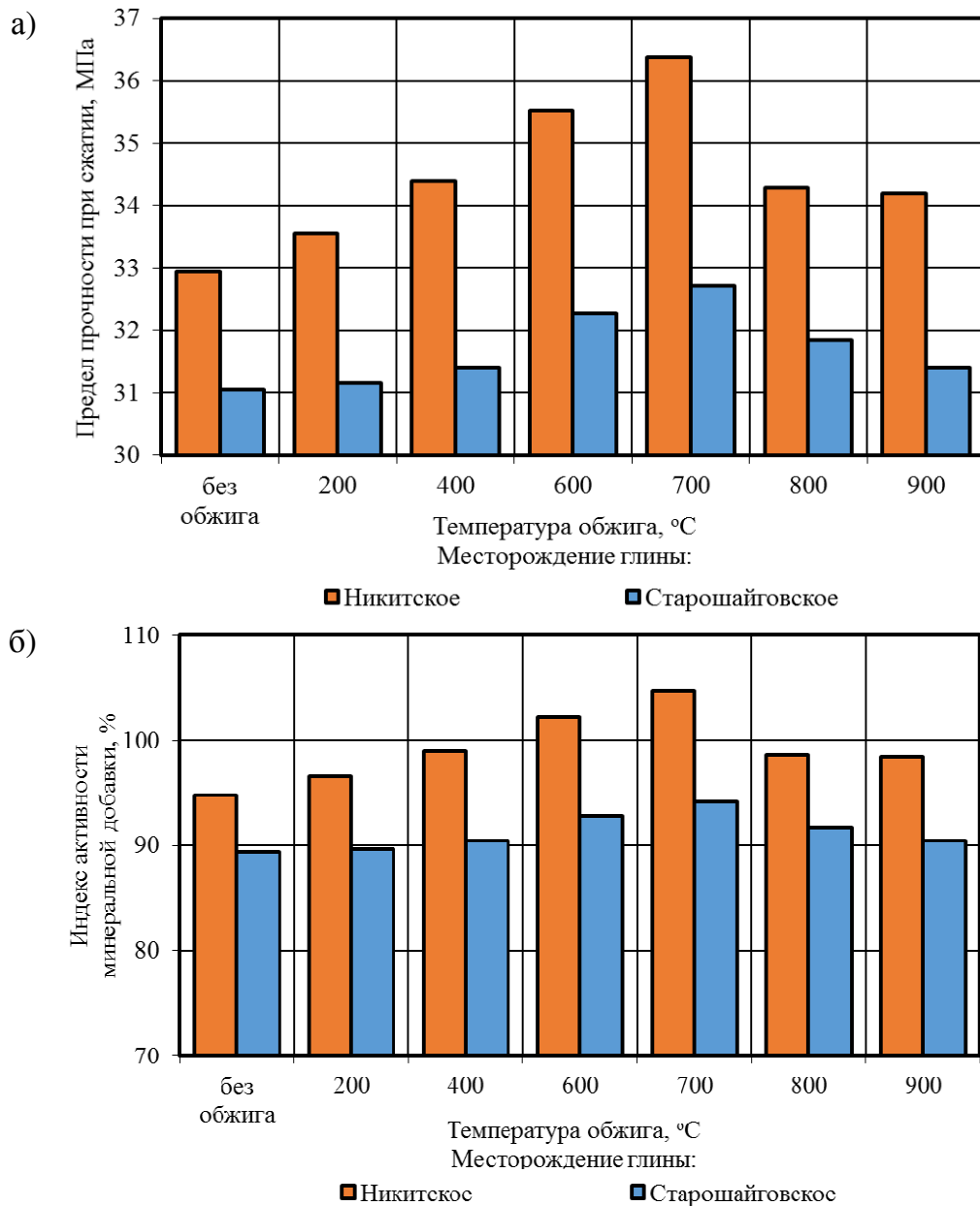


Рисунок 3.30 – Влияние температуры обжига глин Никитского и Старошайговского месторождений (длительность обжига два часа) на предел прочности при сжатии мелкозернистого бетона (а) и индекс активности минеральной добавки (б)

Таким образом, по результатам исследования установлен оптимальный температурный интервал обжига исследуемых полиминеральных глин, составляющий 700 °С, что согласуется с данными математического моделирования изменения активности глины после обжига (параграф 3.3.2) и результатами термического анализа (параграф 3.2.2) по температурному диапазону дегидроксилирования основных реакционноспособных минералов – каолинита и иллита. Термоактивация глин в указанном диапазоне способствует получению минеральных добавок с наибольшими значениями индекса активности. В частности, добавка на

основе термоактивированной при 700 °С Никитской глины является активной с индексом активности $K_{\text{МД}} = 105 \%$, что превышает аналогичный показатель при использовании метакаолина МКЖЛ-2.

С учетом вышепредставленных данных, для дальнейших исследований был выбран режим обжига при температуре 700 °С и длительность экзотермической выдержки два часа. Следующий этап экспериментальных исследований был связан с оценкой индекса активности минеральных добавок, получаемых на основе полиминеральных глин Республики Мордовия, химический и минеральный состав которых приведен в параграфе 3.1. Полученные результаты опубликованы в работах [174, 189].

3.5 Индекс активности минеральных добавок на основе полиминеральных глин Республики Мордовия после термической обработки

Оценка пригодности минерально-сырьевой базы Республики Мордовия для производства активных минеральных добавок на их основе проводилась на глинах Старошайговского, Макаровского, Рузаевского, Саранского, Никитского и Кочкушского месторождений. Индекс активности глин после термической обработки определялся на мелкозернистых бетонах, содержащих 10 % МД, в возрасте 28 суток (НВУ). Режим термической обработки глины – два часа при температуре 700 °С.

Исследования проводились на песке Вьяского месторождения Республики Мордовия с нормированным зерновым составом, соответствующим требованиям ГОСТ 6139-2020 [156] к монофракционным пескам. Водовязущее отношение составляло 0,42; соотношение вяжущего и песка – 1:3. Результаты исследования приведены в таблице 3.11 и на рисунке 3.31. Предел прочности при сжатии немодифицированного мелкозернистого бетона составил 51,9 МПа.

Таблица 3.11 – Прочностные показатели модифицированных мелкозернистых бетонов и индекс активности минеральных добавок на основе термоактивированных полиминеральных глин Республики Мордовия

№	Месторождение глинистых пород Республики Мордовия	Предел прочности при сжатии, МПа	Индекс активности МД, %
1	Старошайговское	52,4	101
2	Макаровское	47,7	92
3	Рузаевское (АО «Керамик»)	50,9	98
4	Саранское (с. Поповка)	51,8	100
5	Никитское	54,7	105
6	Кочкушское	52,9	102

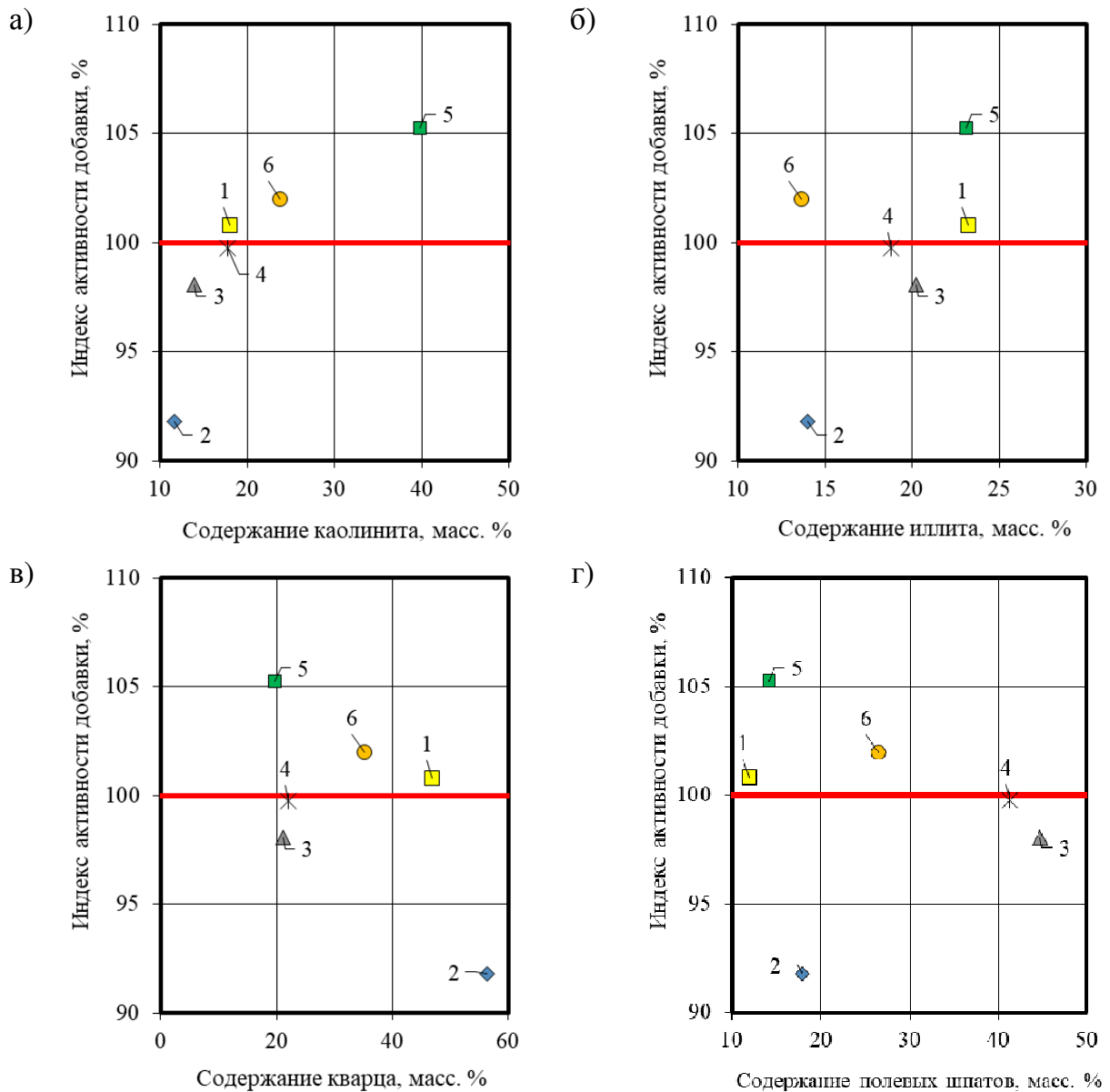


Рисунок 3.31 – Связь между индексом активности минеральных добавок на основе обожженных глинистых пород и содержанием фаз исследуемых глин (а – каолинит; б – иллит; в – кварц; г – полевые шпаты) шести месторождений Республики Мордовия (нумерация согласно таблице 3.11)

Анализ полученных данных показал (таблица 3.11, рисунок 3.31), что минеральные добавки на основе глинистых пород Никитского, Кочкушовского и Старошайговского месторождений Республики Мордовия, обожженных по рекомендуемому режиму, являются активными с $K_{\text{МД}} > 100\%$. Замена 10 % портландцемента добавкой обожжённой глины Саранского месторождения позволяет достичь активности смешанного вяжущего 51,8 МПа, что находится на уровне активности портландцемента. Термическая обработка глин Рузаевского (АО «Керамик») и Макаровского месторождений в заданном температурно-временном режиме обжига не позволяет получить смешанное цементное вяжущее с активностью, соответствующей, либо превышающей аналогичный показатель для бездобавочных мелкозернистых бетонов.

Проведем анализ связей между индексом активности разработанных добавок на основе обожженных полиминеральных глин шести месторождений Республики Мордовия и показателями фазового состава исследуемых глинистых пород (рисунок 3.31). Установлено, что наиболее выраженная зависимость между индексом активности минеральных добавок на основе обожженных глинистых пород и содержанием различных фаз исследуемых глинистых пород наблюдается для каолинита. Увеличение содержания каолинита в фазовом составе исследуемых глин приводит к повышению индекса активности добавок на их основе (рисунок 3.32) и описывается логарифмическим уравнением с $R^2 = 0,832$:

$$K_{\text{МД}} = 71,56 + 9,51 \cdot \ln(X), \quad (3.19)$$

где X – содержание каолинита в фазовом составе глинистых пород, масс. %.

Выявлено (рисунок 3.32), что получение активных минеральных добавок ($K_{\text{МД}} \geq 100\%$) на основе полиминеральных глинистых пород возможно при концентрации каолинита в фазовом составе глин не менее 18 масс. %.

Таким образом, по результатам экспериментальных исследований установлена возможность получения модифицированных минеральными добавками на основе обожженных глин Никитского, Кочкушовского, Старошайговского и Саранского месторождений Республики Мордовия цементных бетонов, прочност-

ные показатели которых при введении 10 % МД не уступают бетону без минеральных добавок, что свидетельствует о повышенной физико-химической эффективности модификаторов на основе вышеперечисленных глинистых пород.

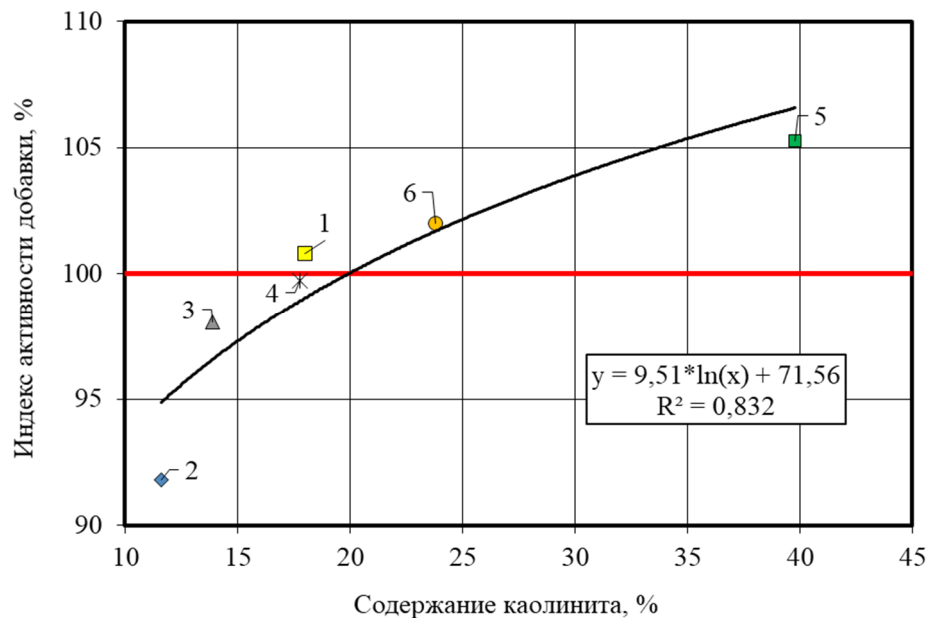


Рисунок 3.32 – Корреляционная зависимость между индексом активности минеральных добавок на основе обожженных глинистых пород шести месторождений Республики Мордовия и концентрацией каолинита в фазовом составе исследуемых глин (нумерация согласно таблице 3.11)

Полученные данные подтверждают перспективность и актуальность направления по разработке минеральных добавок для цементных систем на основе полиминеральных глин, что позволит расширить номенклатуру выпускаемых на сегодняшний день модификаторов за счёт более полного использования местной минеральной сырьевой базы Республики Мордовия. По результатам проведённых исследований опубликованы работы [190, 191].

3.6 Выводы по главе 3

1. Установлено, что глинистые породы шести месторождений Республики Мордовия (Старошайговское, Макаровское, Рузаевское (с. Левжа), Саранское (с. Поповка), Никитское и Кочкушское) являются полиминеральными – фазовый состав представлен преимущественно минералами иллитовой (гидрослюда) и каолинитовой групп, модификациями кварца и полевыми шпатами.

2. Проведен анализ физико-химических процессов, протекающих в процессе термообработки глин Никитского и Старошайговского месторождений от 50 до 1000 °С. Выявлены эндоэффекты в интервале температур 40÷300 °С (температурные максимумы для глины Никитского месторождения при 85, 125 и 265 °С, Старошайговского – 90, 140 и 265 °С), вызванные потерей глинистыми материалами химически несвязной воды (свободной, адсорбированной, цеолитной). Для Никитской глины выявлен дополнительный эндотермический эффект с температурным пиком при 405 °С, связанный с повышенным содержанием свободных гидроокисей железа. Эндотермические эффекты в диапазоне температур 450÷600 и 600÷750 °С связаны с последовательно протекающими процессами выделения конституционной воды из основных глинистых минералов каолиновой и иллитовой групп. Установлено, что оптимальная температура обжига глинистых пород Никитской и Старошайговской глин находится в области 400÷800 °С и соответствует протеканию процессов начальной перестройки кристаллической структуры глинистых минералов каолиновой и иллитовой групп, связанных с их дегидроксилированием, что способствует переходу указанных фаз в активную форму.

3. На основе метода экспериментально-статистического моделирования изучено изменение физико-механических показателей модифицированного минеральной добавкой на основе глинистых пород Старошайговского месторождения цементного камня в зависимости от режима обжига (температура от 400 до 800 °С; длительность – 2÷4 часа) и доли вводимой добавки (2÷18 % от массы вяжущего). Экспериментально подтверждена возможность получения смешанного цементного вяжущего, модифицированного добавками обожженной глины Старошайговского месторождения Республики Мордовия, прочностные показатели композитов на основе которого (предел прочности при сжатии и на растяжение при изгибе, модуль упругости при сжатии) не уступают контрольному составу без минеральной добавки.

4. Произведена оценка эффективности термоактивации глинистых пород Старошайговского месторождения в зависимости от варьируемых факторов (температуры и длительности обжига, концентрации вводимых МД). На основе

многокритериальной оптимизации составов модифицированного цементного вяжущего выявлен наиболее оптимальный режим обжига – 700 °С с экзотермической выдержкой в течение двух часов.

5. Изучена активность разработанных добавок на основе полиминеральных глин Республики Мордовия. Установлено, что минеральные добавки на основе термоактивированных глин Никитского, Кочкушовского и Старошайговского месторождений Республики Мордовия являются активными. Выявлена корреляционная зависимость между индексом активности разработанных минеральных добавок и содержанием каолинита в фазовом составе полиминеральных глин месторождений Республики Мордовия (Старошайговское, Макаровское, Рузаевское, Саранское, Никитское, Кочкушское). Установлено, что получение активных минеральных добавок на основе полиминеральных глинистых пород возможно при концентрации каолинита в фазовом составе глин не менее 18 масс. %.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК КАРБОНАТНЫХ ПОРОД, ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН И ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ГЛИН И КАРБОНАТНЫХ ПОРОД НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Проведённый литературный обзор показал, что помимо активных минеральных добавок важным компонентом современных бетонов являются относительно химически инертные добавки и наполнители из карбонатных пород (известняки, доломиты). Так, например, известняк в тонкодисперсном состоянии может вступать в реакцию с клинкерными минералами цемента с образованием сложных труднорастворимых соединений и выступать дополнительным центром кристаллизации новообразований в цементных системах, что было доказано исследованиями с помощью калориметрии гидратации C_3S в присутствии суперпластификатора и $CaCO_3$ [118, 119].

В работах [121 – 123] показано, что эффективность добавок карбонатных пород увеличивается в присутствии алюмосиликатных компонентов, которыми, помимо трехкальциевого алюмината, содержащегося в цементе, могут быть такие алюмосодержащие минеральные добавки как: термоактивированные глины, шлаки, золы-уноса и др. В связи с чем дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния добавок термоактивированных глин и карбонатных пород на процессы гидратации, структурообразования и твердения модифицированных цементных композитов.

4.1 Влияние технологических параметров получения минеральных добавок на основе карбонатных пород

В качестве наиболее перспективных карбонатных пород для дальнейших исследований было выбраны местное для Республики Мордовия сырьё – известняк Атемарского (ИА) и доломит Ельниковского (ДЕ) месторождений. В данном параграфе представлены результаты оценки вышеуказанных карбонатных по-

род, вводимых в состав мелкозернистых бетонов в качестве минеральной добавки природного происхождения, соответствующей п. 3.2 ГОСТ Р 56592-2015 «Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия» [58].

4.1.1 Анализ химического и минерального состава карбонатных пород Республики Мордовия

Исследования по определению минералогического состава известняка Атемарского и доломита Ельниковского месторождений проводились с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ). Методика исследования и применяемое оборудование представлены в параграфе 2.2, дифрактограммы исследованных порошков – на рисунках 4.1, 4.2. С целью определения относительной концентрации кристаллических фаз исследуемых материалов использовался метод корундовых чисел.

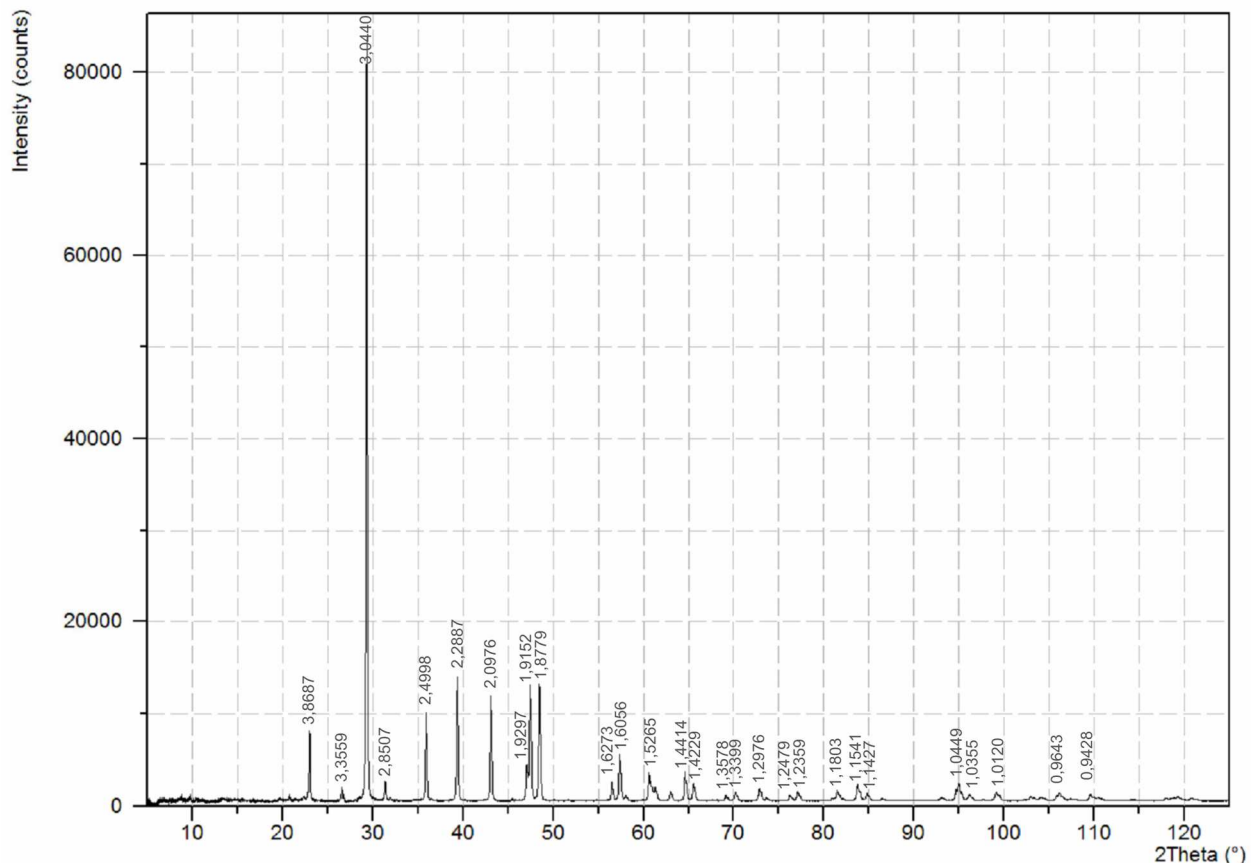


Рисунок 4.1 – Дифрактограмма порошка известняка Атемарского месторождения

Установлено (рисунок 4.1), что фазовый состав известняка Атемарского месторождения представлен преимущественно кальцитом (CaCO_3) с набором пиков в области углов $2\theta = [\dots; 29,316; \dots; 35,895; 39,336; 43,090; \dots; 47,432; 48,434^\circ; \dots]$, соответствующих межплоскостным расстояниям $d = [\dots; 3,044; \dots; 2,500; 2,289; 2,098; \dots; 1,915; 1,878 \text{ \AA}; \dots]$, с включениями кварца (SiO_2) ($2\theta = [20,610; 26,539; \dots; 50,060^\circ; \dots]$ и $d = [\dots; 4,307; 3,356; \dots; 1,821 \text{ \AA}; \dots]$ при следующем относительном содержании фаз (мас. %): кальцит – 96; кварц – 4.

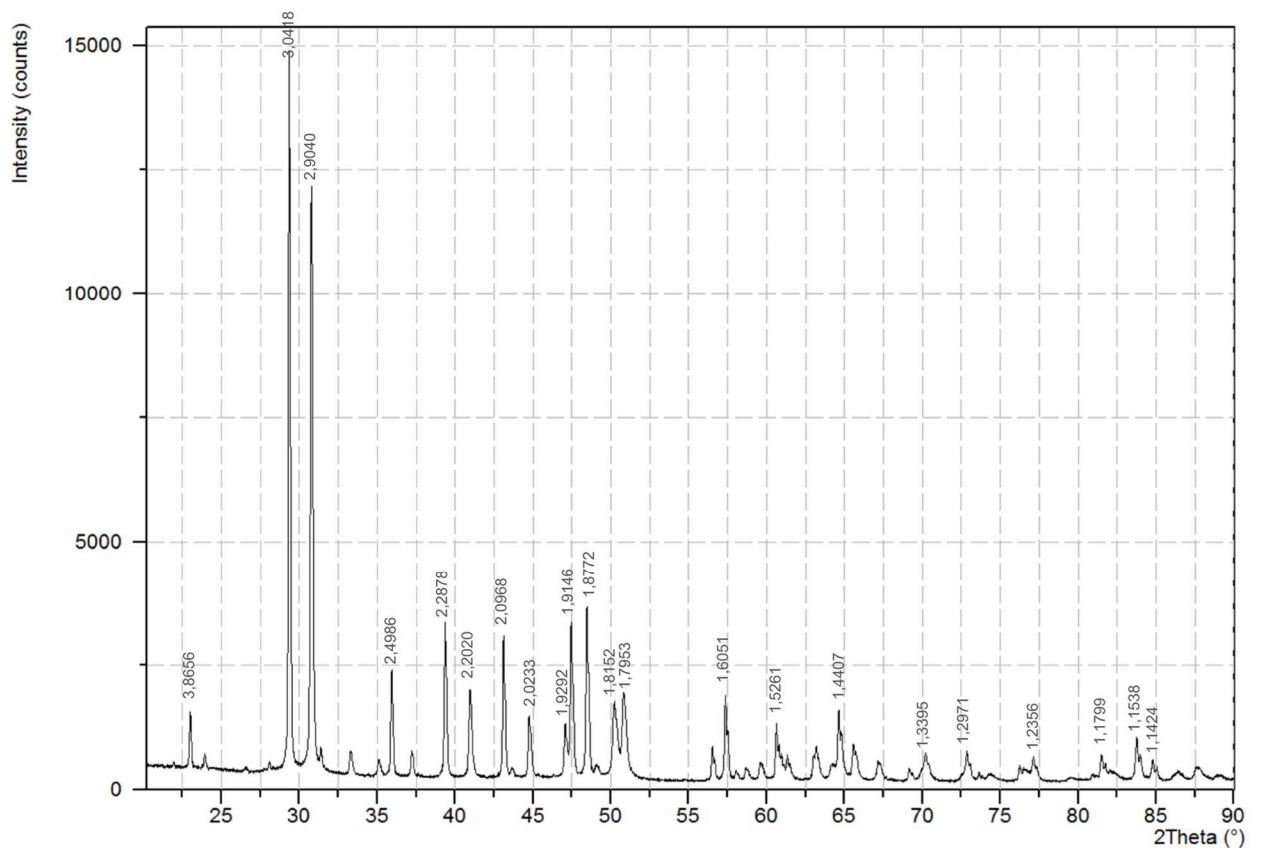


Рисунок 4.2 – Дифрактограмма порошка доломита Ельниковского месторождения

В фазовом составе доломита Ельниковского месторождения установлено наличие следующих минералов (рисунок 4.2):

– кальцит (CaCO_3) с набором пиков в области углов $2\theta = [\dots; 29,338; \dots; 35,913; 39,352; 43,106; \dots; 47,448; 48,454^\circ; \dots]$, соответствующих межплоскостным расстояниям $d = [\dots; 3,042; \dots; 2,499; 2,288; 2,097; \dots; 1,915; 1,877 \text{ \AA}; \dots]$;

– доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – $2\theta = [\dots; 30,764; \dots; 37,212; 40,952; \dots; 44,755; \dots; 50,218; 50,817^\circ; \dots]$ и $d = [\dots; 2,904; \dots; 2,414; 2,202; \dots; 2,023; \dots; 1,815; 1,795 \text{ \AA}; \dots]$.

По результатам полуколичественного рентгенофазового анализа методом корундовых чисел установлены относительные концентрации фаз, обнаруженных в порошке доломита Ельниковского месторождения (мас. %): доломит – 52; кальцит – 48. Таким образом, согласно классификации [192], исследуемая карбонатная порода является доломитом известковым (кальцитсодержащим).

4.1.2 Влияние длительности помола на величину удельной поверхности порошков карбонатных пород

С целью исследования размолоспособности исходного сырья проведен анализ влияния длительности помола на величину удельной поверхности ИА и ДЕ. Результаты измерения удельной поверхности и среднеповерхностного диаметра частиц порошков исследуемых карбонатных пород представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Удельная поверхность и среднеповерхностный диаметр частиц порошков карбонатных пород в зависимости от длительности помола материала

№ п/п	Длительность помола	Удельная поверхность, см ² /г	Среднеповерхностный диаметр частиц, мкм
<i>Известняк Атемарского месторождения</i>			
1	15 минут	11100	2,0
2	30 минут	12200	1,8
3	1 час	13000	1,7
4	3 часа	13500	1,6
<i>Доломит Ельниковского месторождения</i>			
5	15 минут	3150	6,8
6	30 минут	3850	5,6
7	1 час	4350	4,9
8	3 часа	4450	4,8
9	5 часов	4550	4,7

По результатам помола карбонатных пород в шаровой мельнице выявлено увеличение удельной поверхности порошка Атемарского известняка от 11100 до 13500 см²/г при повышении длительности помола с 15 минут до трех часов. При этом удельная поверхность доломита Ельниковского возрастает от 3150 до 4550 см²/г (длительность помола 0,25÷5,0 ч). Среднеповерхностный диаметр частиц исследуемых порошков, соответственно, снижается в ряду 2,0÷1,6 мкм для ИА и 6,8÷4,7 мкм для ДЕ. Таким образом, наибольшей размолоспособностью

среди исследуемых пород обладает известняк Атемарского месторождения, для которого при часовом помоле достигнута удельная поверхность порошка 13000 см²/г, что практически в три раза выше аналогичного показателя доломита Ельниковского (4350 см²/г).

4.1.3 Водопотребность и водоотделение цементного теста с минеральными добавками на основе карбонатных пород

Осуществлен анализ влияния карбонатных пород различной дисперсности (ИА – 11100 и 13000 см²/г; ДЕ – 3150, 4350 и 4450 см²/г) на водопотребность и водоотделение цементного теста. Результаты исследования представлены в таблице 4.2. Установлено, что введение 10 % добавок карбонатных пород (по массе) в состав смешанного вяжущего приводит к незначительному (не более 1÷6 % по сравнению с контрольным бездобавочным составом) увеличению водопотребности цементного теста.

По сравнению с минеральными добавками на основе обожженных глинистых пород (таблица 3.5), карбонатные породы обладают меньшим загущающим эффектом (таблица 4.2). Водопотребность цементных систем с 10%-й добавкой Ельниковского доломита практически не отличается от аналогичных показателей бездобавочного контрольного состава при сопоставимых значениях удельной поверхности портландцемента и карбонатного наполнителя (соответственно, 3300 и 3150÷4450 см²/г).

Таблица 4.2 – Водопотребность и водоотделение цементного теста с добавками карбонатных пород различной дисперсности

Исследуемые характеристики	Вид минеральной добавки					
	без добавки	известняк Атемарский		доломит Ельниковский		
Удельная поверхность минеральной добавки, см ² /г	–	11100	13000	3150	4350	4450
Нормальная плотность цементного теста, %	27,00	28,25	28,75	27,25	27,50	27,75
Коэффициент водоотделения цементного теста по объему, %	25,3	23,9	21,7	26,4	25,0	24,8

Для большинства смесей (кроме состава, содержащего Ельниковский доломит с удельной поверхностью 3150 см²/г) происходит снижение водоотделения, варьирующееся в интервале от 1 до 14 %. Наибольший эффект уменьшения водоотделения проявляется для составов, модифицированных Атемарским известняком с удельной поверхностью 13000 см²/г.

4.1.4 Анализ гранулометрического состава порошков карбонатных пород с учетом принятой длительности помола

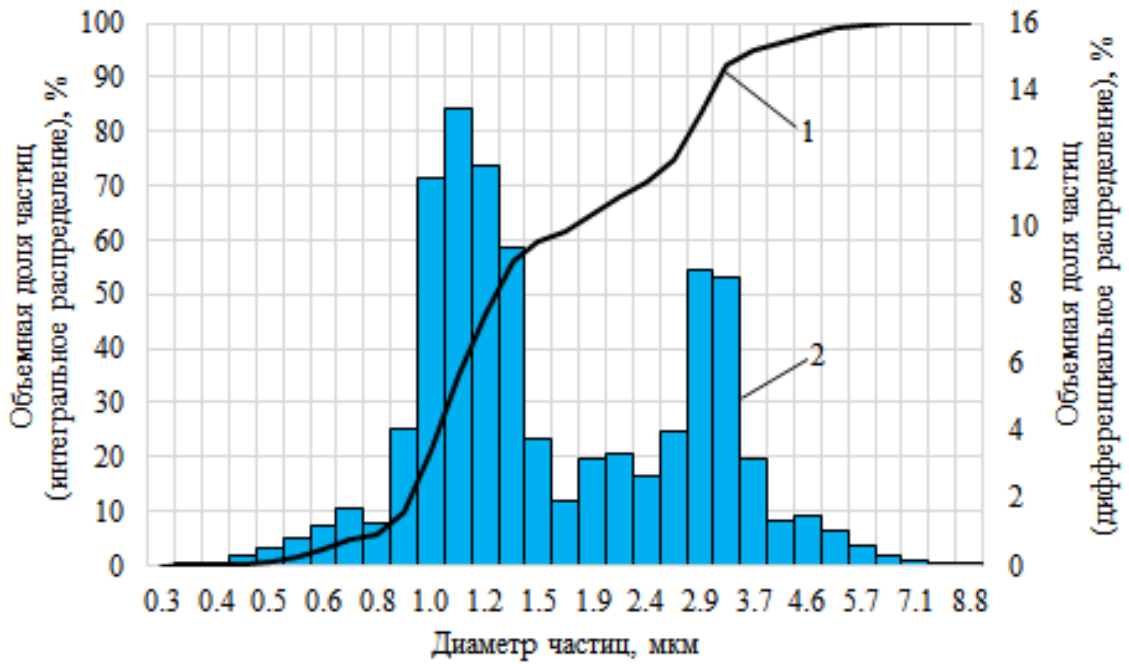
По результатам исследований, представленных в работе [1], установлено, что для порошков ряда карбонатных пород и кварцевых песков достижение высокой реологической активности в пластифицированных цементно-минеральных суспензиях обеспечивается при значениях удельной поверхности наполнителя, превышающих удельную поверхность рядового портландцемента (3000÷3500 см²/г).

Для дальнейших исследований известняка и доломита Атемарского и Ельниковского месторождений принята длительность помола 1 и 3 часа с соответствующими ей значениями удельной поверхности полученных порошков, равными 13000 и 4450 см²/г. Проведен анализ гранулометрического состава порошков карбонатных пород с учетом принятой длительности помола методом лазерной дифракции. Интегральная и дифференциальная кривые объемного распределения частиц по размерам для порошков известняка и доломита Атемарского и Ельниковского месторождений представлены на рисунке 4.3. Основные показатели гранулометрического состава исследуемых материалов приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Основные показатели гранулометрического состава частиц порошков карбонатных пород по методу лазерной дифракции

Вид материала	Диапазон размеров частиц, мкм	Размер частиц, мкм		
		d 90 %	d 50 %	d 10 %
Известняк Атемарский (помол 1 ч.)	0,3÷8,8	3,2	1,3	0,9
Доломит Ельниковский (помол 3 ч.)	0,2÷17,0	6,5	2,9	1,1

а)



б)

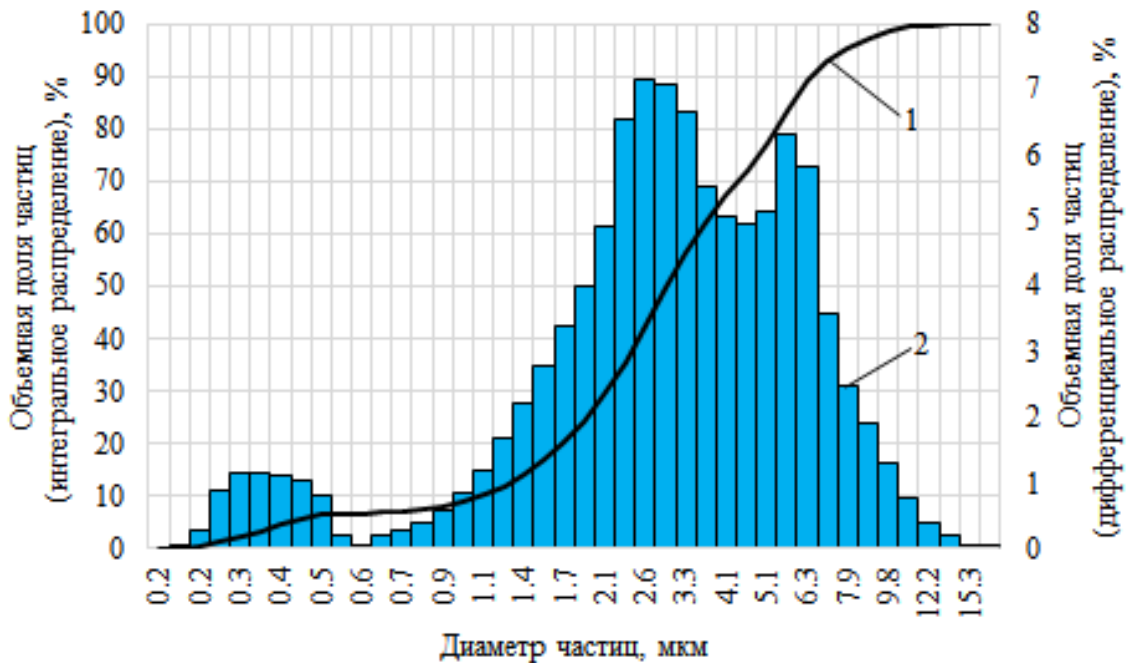


Рисунок 4.3 – Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые объемного распределения частиц порошков карбонатных пород по размерам:
 а – известняк Атемарского месторождения (помол 1 ч.);
 б – доломит Ельниковского месторождения (помол 3 ч.)

По результатам исследования (рисунок 4.3, таблица 4.3) для порошков известняка Атемарского и доломита Ельниковского месторождений установлены следующие диапазоны размеров частиц: $0,3 \div 8,8$ и $0,2 \div 17,0$ мкм. Средний объемный размер частиц (d_{50} %) исследуемых порошков карбонатных пород составляет 1,3 и 2,9 мкм для исследуемых ИА и ДЕ. При этом необходимо отметить, что

если для глинистых пород показатель среднего объемного размера частиц (3,8 и 5,7 мкм для ГН и ГС соответственно) превышает среднеповерхностный размер, определенный с помощью прибора ПСХ-12 (таблица 3.3 – 3,0 и 4,4 мкм), на 27-30 %, то для карбонатных пород выявлена противоположная ситуация. В частности, по данным, полученным методом лазерной дифракции, средний объемный диаметр частиц известняка и доломита (1,3 и 2,9 мкм) меньше среднеповерхностного (таблица 4.1 – 1,7 и 4,8 мкм) на, соответственно, 24 и 40 %.

4.1.5 Исследование физико-химических процессов, протекающих при термообработке карбонатных пород

Аналогично полиминеральным глинам, используя метод синхронного термического анализа, проведены исследования физико-химических процессов, протекающих при обжиге ИА и ДЕ. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА порошков исследуемых материалов приведены на рисунках 4.4 и 4.5.

Согласно данным рисунка 4.4, на кривой нагревания известняка Атемарского месторождения наблюдается глубокий эндотермический эффект с температурным максимумом при 810 °С, а на кривой обезвоживания установлена значительная потеря массы в диапазоне температур 700÷850 °С, характеризующая диссоциацию кальцита CaCO_3 на оксид входящего в него катиона CaO и CO_2 .

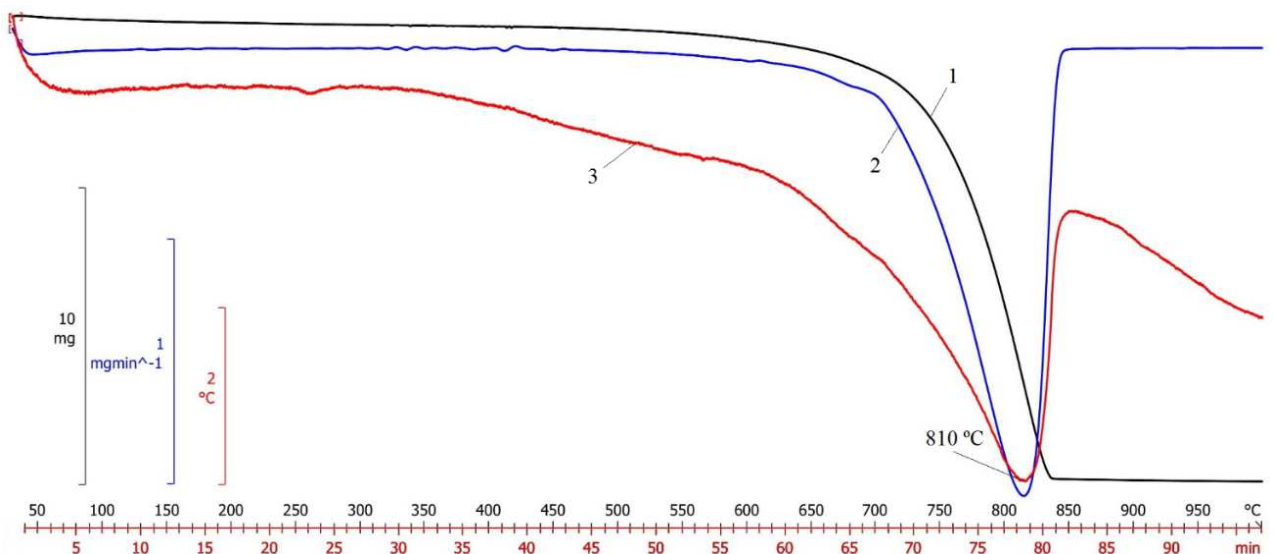


Рисунок 4.4 – Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошка Атемарского известняка

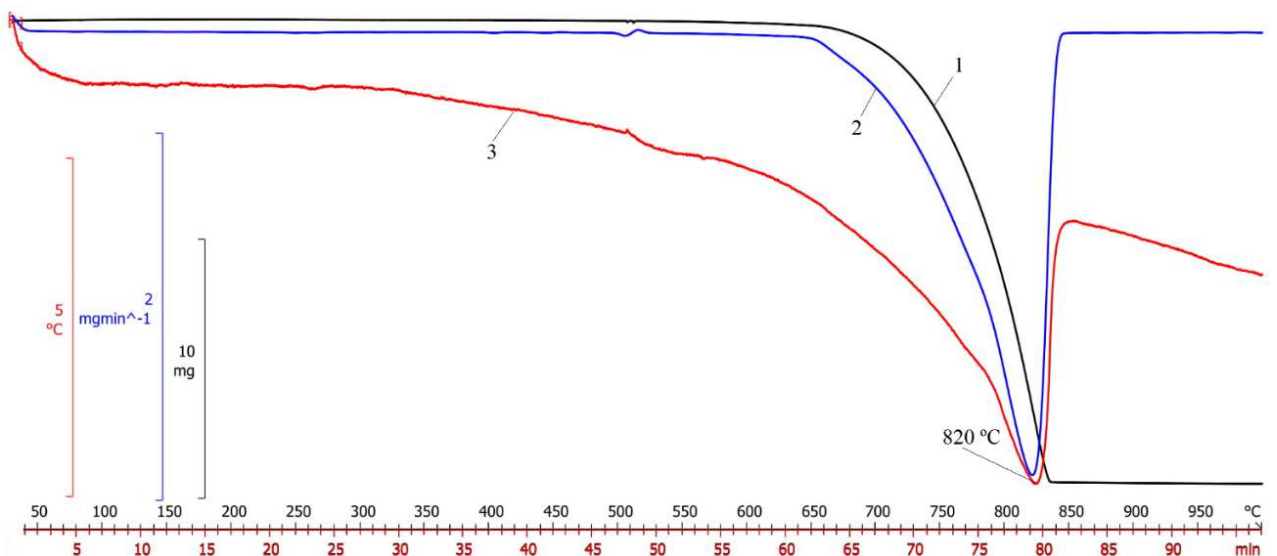


Рисунок 4.5 – Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошка Ельниковского доломита

Для доломита Ельниковского месторождения эндоэффект, соответствующий разложению кальцита, представлен температурным пиком при 820 °С, а основная потеря массы осуществляется в диапазоне температур 650÷850 °С (рисунок 4.5). При этом на кривой ДТА в области основного эндоэффекта установлено наличие перегиба при 770÷800 °С, который может характеризовать процесс разложения доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ на кальцит CaCO_3 и магнезит MgCO_3 с последующей их диссоциацией [193].

4.1.6 Активность цементного вяжущего

с минеральными добавками на основе карбонатных пород

Изучение влияния карбонатных пород на активность цементного вяжущего проводилось согласно ГОСТ Р 56178-2014 [168] при соотношении вяжущего и монофракционного Вольского песка 1:3. В качестве вяжущего использовался портландцемент Ц1 (ЦЕМ I 42,5Б производства АО «Мордовцемент»). Испытание образцов проводилось через четыре часа после окончания тепловлажностной обработки (п. 9.4.1.9 ГОСТ 56178-2014 [168]). Результаты исследования влияния известняка Атемарского и доломита Ельниковского месторождений на активность цементного вяжущего приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Активность цементного вяжущего с минеральными добавками (10 % от массы вяжущего) на основе карбонатных пород

№	Состав вяжущего	Активность вяжущего, МПа	Индекс активности добавки ($K_{мд}$), %
1	Цемент (100 %)	34,7	-
2	Цемент (90 %) + ИА (10 %)	25,8	74
3	Цемент (90 %) + ДЕ (10 %)	32,0	92

По результатам исследования установлено, что замена 10 % портландцемента минеральными добавками на основе карбонатных пород снижает активность цементного вяжущего на 8 и 26 %, соответственно, при использовании ДЕ и ИА. Таким образом, минеральные добавки, получаемые на основе известняка и доломита Атемарского и Ельниковского месторождений Республики Мордовия, являются инертными.

Дальнейшие исследования посвящены анализу влияния совместного использования глинистых и карбонатных пород, в том числе термоактивированных, на технологические и эксплуатационные показатели модифицированных цементных смесей и композитов на их основе.

4.2 Анализ технологических параметров получения активных минеральных добавок на основе термоактивированных смесей глинистых и карбонатных пород

4.2.1 Влияние температуры обжига смесей глинистых и карбонатных пород на активность смешанного цементного вяжущего

Исследование влияния добавок термоактивированных смесей Никитской глины, как наиболее эффективной в цементных системах по результатам предыдущих исследований (глава 3), и карбонатных пород (Атемарский известняк и Ельниковский доломит) на активность смешанного цементного вяжущего проводились при соотношении компонентов 1:1 и варьировании температуры об-

жиги композиций на уровнях 500, 600, 700 и 800 °С. Продолжительность изотермической выдержки на вышеуказанных температурных уровнях была фиксированной и составляла два часа.

В качестве вяжущего использовался портландцемент Ц1, в качестве наполнителя – монофракционный Вольский песок при соотношении вяжущее: наполнитель, равном 1:3. Испытание образцов мелкозернистых бетонов проводилось через четыре часа после окончания тепловлажностной обработки согласно требованиям п. 9.4.1.9 ГОСТ 56178-2014 [168] (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Влияние температуры обжига смесей Никитской глины и карбонатных пород (1:1) на активность смешанного цементного вяжущего (длительность обжига – 2 часа)

№	Состав вяжущего	Температура обжига, °С	Активность вяжущего, МПа	Индекс активности добавки ($K_{МД}$), %
1	Цемент (100 %)	–	34,7	–
2	Цемент (90 %) + термоактивированная смесь (10 %)	500	33,6	97
3		600	33,9	98
4		700	34,7	100
5		800	34,2	99
6	Цемент (90 %) + термоактивированная смесь (10 %)	500	32,0	92
7		600	33,2	96
8		700	33,7	97
9		800	33,1	95

По результатам исследования установлено, что прочностные показатели цементных композитов с добавками термоактивированных смесей Никитской глины и Атемарского известняка на 2÷5 % выше, чем у составов с применением обожженной композиции указанной глины и Ельниковского доломита при одной и той же температуре обжига смесей.

В составах с добавками обожженных смесей глины и известняка, а также глины и доломита, наибольший индекс активности минеральной добавки достигнут при температуре термоактивации композиций 700 °С – 100 и 97 % соответственно. С учетом достигнутых максимальных прочностных показателей составов для дальнейших исследований принята температура термоактивации смесей Никитской глины и карбонатных пород – 700 °С.

Далее было выявлено влияния соотношения Никитской глины и карбонатной породы в составе термоактивированной смеси на активность смешанного цементного вяжущего. Результаты исследования представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Влияние соотношения Никитской глины и карбонатных пород в составе термоактивированной смеси на активность смешанного цементного вяжущего (температура обжига – 700 °С, длительность – два часа)

№	Состав вяжущего (% по массе)	Соотношение глина : карбонатная порода в смеси	Активность вяжущего, МПа	Индекс активности добавки ($K_{мд}$), %
1	100% Цемент	-	34,7	-
2	Цемент (90 %) + термоактивированная смесь ГН и ИА (10 %)	1:2	34,3	99
3		1:1	34,7	100
4		2:1	35,0	101
5	Цемент (90 %) + термоактивированная смесь ГН и ДЕ (10 %)	1:2	33,3	96
6		1:1	33,7	97
7		2:1	34,0	98

По результатам анализа экспериментальных данных установлено, что в составах с добавками термоактивированных смесей наибольший индекс активности минеральной добавки достигнут при соотношении между Никитской глиной и карбонатной породой, равном 2:1, соответственно, 101 и 98 % при использовании в качестве карбонатной породы Атемарского известняка и Ельниковского доломита (таблица 4.6). Таким образом, минеральную добавку, получаемую на основе термоактивированной смеси ГН и ИА, можно отнести к активным. С учетом достигнутых результатов для дальнейших исследований было принято соотношение глин, в том числе других месторождений Республики Мордовия (см. параграф 4.2.3), и карбонатных пород 2:1.

4.2.2 Исследование физико-химических процессов, протекающих при совместной термообработке смесей глинистых и карбонатных пород

Для исследования физико-химических процессов, протекающих при обжиге искусственных смесей глин и карбонатных пород, проведен термический анализ следующих композиций (соотношение 2:1):

- 1) смесь Никитской глины и Атемарского известняка;
- 2) смесь Никитской глины и Ельниковского доломита.

Кривые ТГ, ДТГ и ДТА исследуемых смесей приведены на рисунках 4.6 и 4.7.

При сравнении кривых ДТА глины Никитского месторождения (рисунок 3.4) и её смесей с карбонатными породами (рисунки 4.6 и 4.7) в температурном интервале 40÷600 °С установлен схожий характер эндотермических эффектов с близкими значениями температурных максимумов, соответствующих:

- удалению химически несвязной воды (диапазон температур 40÷300 °С с температурными пиками при 85, 125 и 265 °С);
- потере химически связанной воды гидроокисями железа (диапазон температур 350÷450 °С с температурным пиком при 405 °С);
- выделению конституционной воды минералов каолиновой группы (диапазон температур 450÷600 °С с температурным пиком при 500÷510 °С).

Кроме этого, в диапазоне температур 900÷950 °С на кривых ДТА смесевых композиций, как и на кривой нагревания Никитской глины (рисунок 3.4), наблюдается размытый экзоэффект с пиком в районе 905÷915 °С, характеризующий образование из дегидратированного каолинита силлиманита или муллита.

Стоит отметить, что характерный для Никитской глины небольшой эндоэффект в температурной зоне 600÷750 °С с максимумом в районе 680 °С, связанный с процессами дегидроксилирования минералов иллитовой группы, на кривых нагревания смесей Никитской глины и карбонатных пород частично перекрывается глубоким эндоэффектом, соответствующим разложению кальцита, известняка и доломита. При этом, как следует из анализа рисунков 4.6 и 4.7, в смесях Никитской глины и карбонатных пород диссоциация CaCO_3 наступает раньше, чем в индивидуальных образцах известняка и доломита (рисунки 4.4 и 4.5), температурные максимумы смещаются в область более низких температур (с 810÷820 до 760÷770 °С), что подтверждает результаты исследований авторов [194].

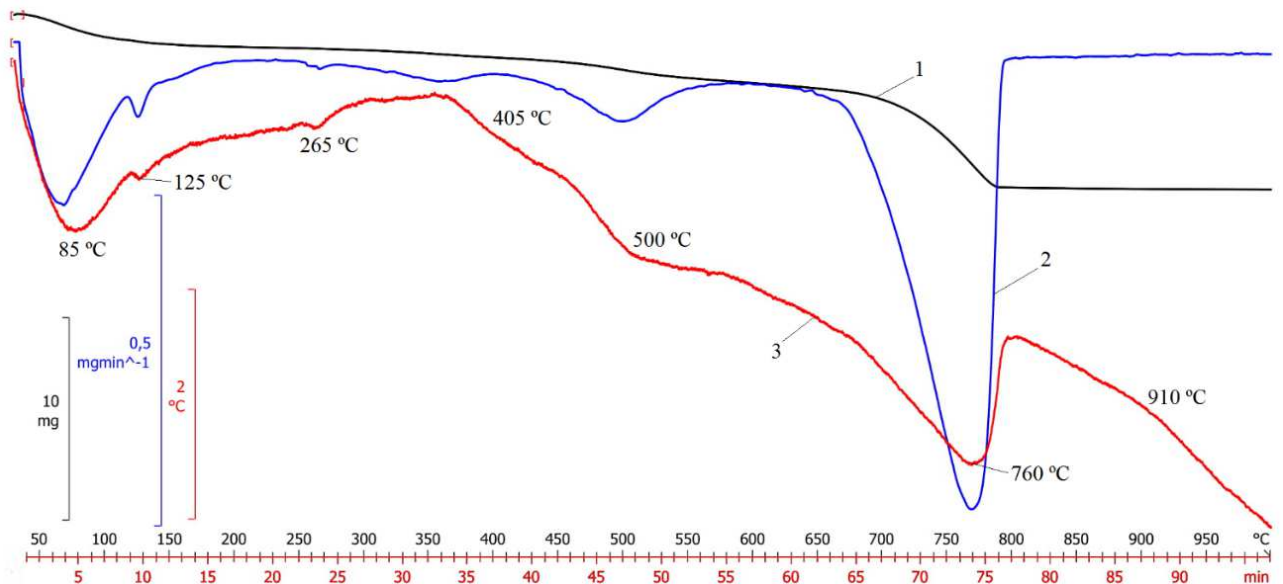


Рисунок 4.6 – Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) смеси Никитской глины и Атемарского известняка в соотношении 2:1

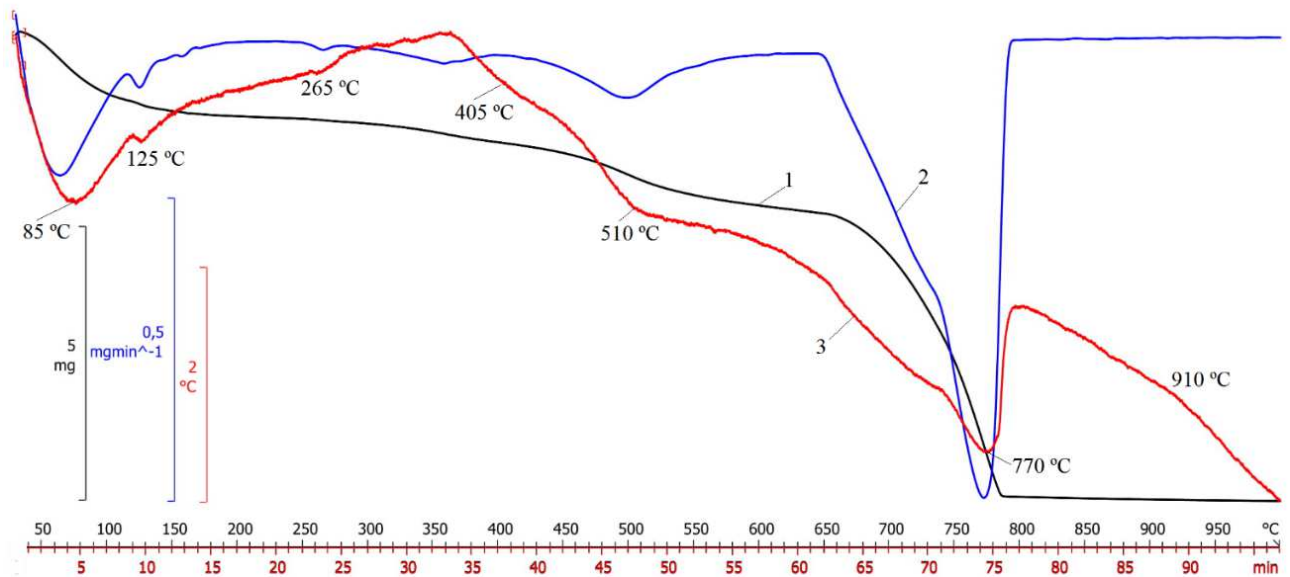


Рисунок 4.7 – Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) смеси Никитской глины и Ельниковского доломита в соотношении 2:1

Таким образом, как видно из данных кривых нагревания (рисунки 4.6 и 4.7), совместный обжиг Никитской глины и карбонатных пород (Ельниковского доломита и Атемарского известняка) в диапазоне температур $700\div 770\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет получить качественно новый термоактивированный материал, обладающий не только пуццолановыми, но и скрыто гидравлическими свойствами за счет разложения карбоната кальция (CaCO_3) с образованием оксида кальция (CaO).

4.2.3 Активность смесей полиминеральных глин и известняка Атемарского месторождения Республики Мордовия после термической обработки

Результаты исследования влияния вида глины шести различных месторождений Республики Мордовия на изменение активности смешанного цементного вяжущего, содержащего добавки на основе термоактивированных смесей глинистых и Атемарского известняка при их соотношении 2:1 представлены в таблице 4.7. Температура обжига смеси составляла 700 °С в течение двух часов. В качестве мелкого наполнителя использовался песок Вьяского месторождения Республики Мордовия с нормированным зерновым составом, соответствующим требованиям ГОСТ 6139-2020 [156] к монофракционным пескам. Соотношение вяжущего и песка составляло 1:3; водовяжущее отношение – 0,42. Индекс активности минеральных добавок определялся на мелкозернистых бетонах в возрасте 28 суток (НВУ).

Таблица 4.7 – Индекс активности смешанных цементных вяжущих с добавками на основе полиминеральных глин и Атемарского известняка (АИ) Республики Мордовия после термической обработки

№	Состав вяжущего	Активность вяжущего, МПа	Индекс активности добавки ($K_{мд}$), %
1	Цемент (100 %)	51,95	100
2	Цемент (90 %) + ТС* Старошайговской глины и АИ (10 %)	50,19	97
3	Цемент (90 %) + ТС* Макаровской глины и АИ (10 %)	45,69	88
4	Цемент (90 %) + ТС* Рузаевской глины и АИ (10 %)	50,91	98
5	Цемент (90 %) + ТС* Саранской глины и АИ (10 %)	51,46	99
6	Цемент (90 %) + ТС* Никитской глины и АИ (10 %)	55,09	106
7	Цемент (90 %) + ТС* Кочкушской глины и АИ (10 %)	52,04	100

* ТС – термоактивированная смесь

На основе экспериментальных исследований установлено, что в зависимости от месторождения глинистых пород Республики Мордовия индекс активности добавки, получаемой на их основе в комплексе с карбонатным наполнителем, варьируется от 88 до 106 %. Помимо термоактивированной смеси на основе обожжённой Никитской глины с Атемарским известняком к активным добавкам можно отнести смесь на основе Кочкушской глины с тем же карбонатным наполнителем. Замена 10 % портландцемента термоактивированной смесью Кочкушской глины и Атемарского известняка достигает активности смешанного вяжущего на уровне активности портландцемента. Совместная термическая обработка глин Старошайговского, Макаровского, Рузаевского (АО «Керамик») и Саранского месторождений с Атемарским известняком (в заданном температурно-временном режиме обжига) не позволяет получить смешанное цементное вяжущее с активностью, соответствующей либо превышающей аналогичный показатель для портландцемента.

4.3 Исследование физико-химической и реотехнологической эффективности цементных систем с минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород

4.3.1 Отбор пластифицирующих добавок для разработки самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей

На данном этапе исследования был проведён отбор наиболее эффективных пластифицирующих добавок. Для исследований были выбраны следующие виды добавок на основе: поликарбоксилатов (Melflux 5581 F, STACHEMENT 2000, «ХИДЕТАЛ-ГП-9» бета «Г»); смесей лигносульфонатов и поликарбоксилатов (ReoTeck AS1000, SikaPlast E-4); лигносульфонатов (СП-3). Пластифицирующие добавки вводились в количестве 1 % от массы цемента, что находится в диапазоне рекомендуемых дозировок согласно данным заводов производителей. Добавка Melflux 5581 F вводилась в состав вяжущего до воды затворения. Добавки,

представляющие собой водную композицию, вводились с третьей частью воды затворения. Результаты исследования представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Значения расплыва цементного теста в зависимости от В/Ц отношения (концентрация пластификаторов – 1 % от массы цемента)

№	Вид добавки	Расплыв цементного теста, мм, при В/Ц:						
		0,18	0,2	0,22	0,24	0,26	0,28	0,3
1	Melflux 5581F	210	280	320	>300	>300	>300	>300
2	STACHEMENT 2000	70	110	220	280	>300	>300	>300
3	«ХИДЕТАЛ-ГП-9» бета «Г»	70	140	280	300	>300	>300	>300
4	«ХИДЕТАЛ-ГП-9» альфа «Г»	70	120	265	300	>300	>300	>300
5	ReoTeck AS1000	70	90	160	260	>300	>300	>300
6	SikaPlast® E-4	70	90	150	255	>300	>300	>300
7	Полипласт СП-3	70	70	120	150	180	240	>300

Критерием оценки эффективности пластифицирующих добавок являлась гравитационная растекаемость цементного теста с диаметром расплыва из конуса Хегерманна (форма-конус от встряхивающего столика по ГОСТ 310.3 [154]) не менее $260 \div 280$ мм при водотвердом отношении, не превышающем $0,18 \div 0,22$ [195]. Установлено (таблица 4.8), что с повышением водосодержания предполагается увеличивается подвижность цементного теста со всеми видами пластифицирующих добавок. Наибольшая реотехнологическая эффективность зафиксирована для добавок, изготовленных на основе поликарбоксилатов, наименьшая – для добавок на основе лигносульфонатов. При уровне водоцементного отношения $0,18 \div 0,22$ гравитационная растекаемость цементного теста более 280 мм достигается при использовании добавок Melflux 5581 F и «ХИДЕТАЛ-ГП-9» бета «Г». Ввиду наибольшей эффективности для дальнейших исследований в качестве пластифицирующей добавки выбран суперпластификатор Melflux 5581 F.

4.3.2 Исследование кинетики ранних стадий твердения цементных систем с минеральными добавками на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород

Исследования кинетики ранних стадий твердения смешанных цементных вяжущих проводили на составах, включающих 90 % (по массе вяжущего) портландцемента Ц1 и 10 % исследуемых минеральных добавок, получаемых на основе:

- глины Никитского месторождения, обожжённой при температуре 700 °С в течение двух часов (помол в течение одного часа) – ТГН;
- глины Старошайговского месторождения, обожжённой при температуре 700 °С в течение двух часов (помол в течение двух часов) – ТГС;
- доломита Ельниковского месторождений (без термической обработки, помол в течение трех часов) – ДЕ;
- известняка Атемарского месторождений (без термической обработки, помол в течение одного часа) – ИА;
- смеси Никитской глины и Ельниковского доломита (2:1), обожжённых при температуре 700 °С в течение двух часов – ТС(ГН+ДЕ);
- смеси Старошайговской глины и Атемарского известняка (2:1), обожжённых при температуре 700 °С в течение двух часов – ТС(ГС+ИА).

Водовязущее отношение для всех составов принято 0,27, что соответствовало формированию теста нормальной густоты бездобавочного состава № 1 (таблица 4.9). В составы № 8–12 дополнительно вводился суперпластификатор Melflux 5581 F (0,2 % от массы твердой фазы). План экспериментального исследования представлен в таблице 4.10.

Кривые набора исследуемыми составами в процессе твердения пластической прочности показаны на рисунке 4.8. Значения пластической прочности рассчитывались по формуле (2.6) по глубине погружения конусообразного индентора под действием нагрузки 2,98 Н. Методика испытания, реализуемая с помощью конического пластометра, изложена в параграфе 2.2. Сроки схватывания,

определенные с помощью прибора Вика по ГОСТ 310.3 [154], а также время достижения пластической прочности исследуемых составов уровня 5 МПа приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.9 – План экспериментального исследования

№ состава	Цемент	Вид минеральной добавки						СП Melflux 5581 F
		ТГН	ТГС	ДЕ	ИА	ТС(ТН+ДЕ)	ТС(ТС+ИА)	
% массы вяжущего (портландцемент + минеральные добавки)								
1	100	-	-	-	-	-	-	-
2	90	10	-	-	-	-	-	-
3	90	-	10	-	-	-	-	-
4	90	-	-	10	-	-	-	-
5	90	-	-	-	10	-	-	-
6	90	-	-	-	-	10	-	-
7	90	-	-	-	-	-	10	-
8	100	-	-	-	-	-	-	0,2
9	90	5	-	5	-	-	-	0,2
10	90	-	5	-	5	-	-	0,2
11	90	-	-	-	-	10	-	0,2
12	90	-	-	-	-	-	10	0,2

Результаты проведенных исследований показали, что кинетика твердения непластифицированного цементного теста имеет схожий характер – пластическая прочность, равная 5 МПа, достигается исследуемыми составами в течение 5÷5,7 часов от замеса (рисунок 4.8). Введение в состав смешанных цементных вяжущих минеральных добавок, получаемых на основе обожженных глинистых пород Никитского и Старошайговского месторождений (составы № 2, 3), способствует снижению сроков схватывания на 25÷30 (начало) и 15÷20 (конец) минут. Данный эффект объясняется наличием реакционноспособных минералов в фазовом составе исследуемых глин, способствующих интенсификации процессов гидратации на ранних стадиях твердения цементных систем. Введение 10 % минеральных добавок, получаемых на основе Ельниковского доломита и Атемарского известняка (составы № 4 и 5), также позволяет незначительно сократить сроки схватывания цементного теста, что обусловлено способностью кальция являться центром кристаллизации новообразований [118, 119].

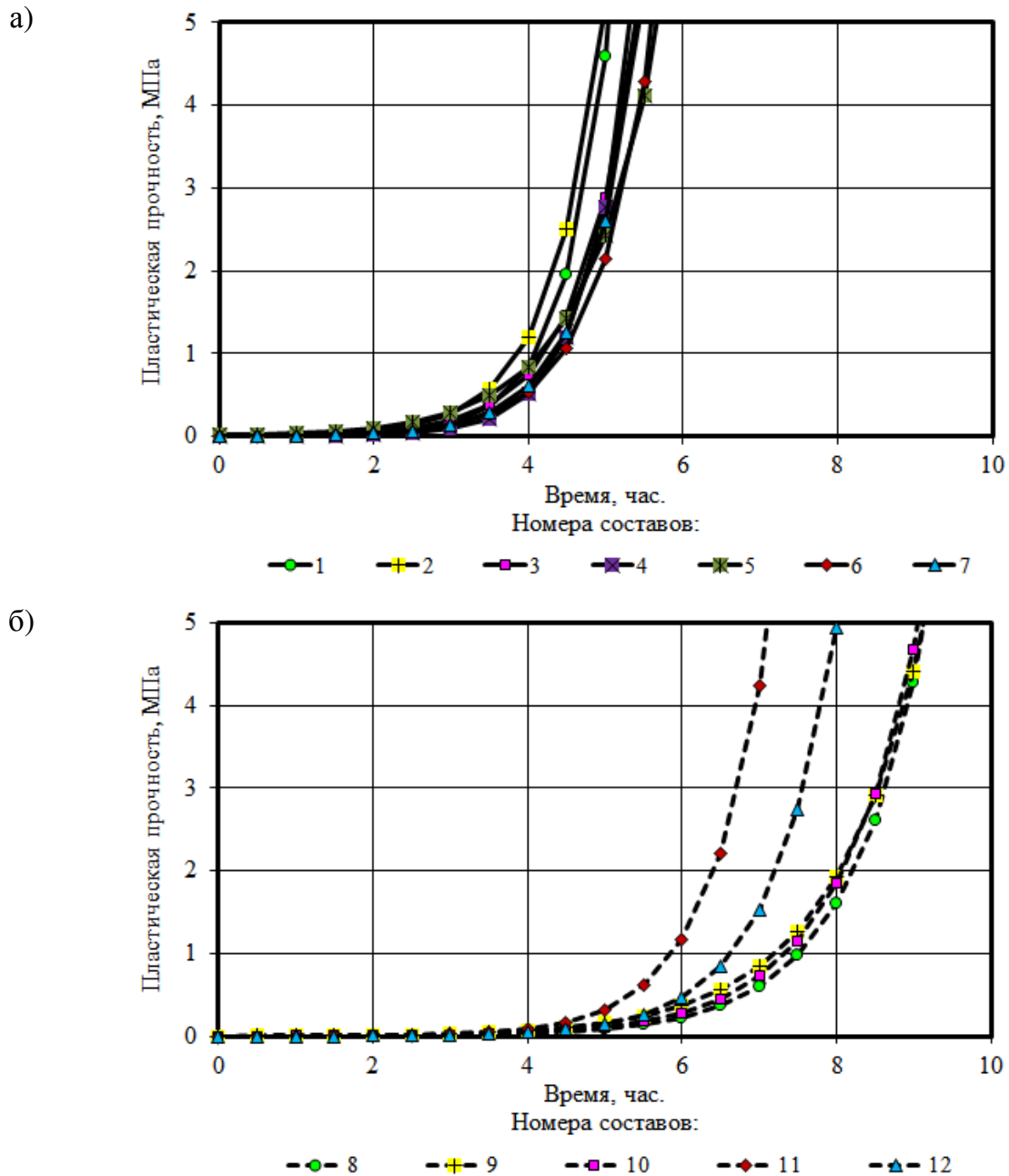


Рисунок 4.8 – Кривые набора пластической прочности исследуемых непластифицированных (а) и пластифицированных (б) цементных систем (нумерация составов согласно таблицы 4.9) при постоянном водосодержании

Анализ данных рисунка 4.8 показал существенное различие кинетики твердения между пластифицированным и непластифицированным цементным тестом. В частности, зафиксировано увеличение на 81 % времени набора пластической прочности до уровня 5 МПа для контрольного состава (№ 8) после введения 0,2 % Melflux 5581 F от массы вяжущего. Совместное введение в состав № 8 по 5 % глин после термической обработки и 5 % карбонатных пород (составы № 9 и 10) существенным образом не меняет сроки схватывания и кинетику твердения пластифицированного цементного теста (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Сроки схватывания (прибор Вика) и время достижения пластической прочности 5 МПа смешанных цементных вяжущих (нумерация составов согласно таблице 4.9)

№ состава	Сроки схватывания, ч-мин		Время достижения пластической прочности 5 МПа, ч
	начало	конец	
1	2-55	3-40	5,0
2	2-30	3-20	5,0
3	2-25	3-35	5,4
4	2-45	3-40	5,4
5	2-25	3-30	5,7
6	3-00	4-10	5,6
7	2-50	4-00	5,4
8	4-20	6-15	9,2
9	4-10	6-10	9,1
10	4-10	6-10	9,1
11	3-50	5-30	7,1
12	4-10	6-00	8,0

При этом зафиксировано ускорение процесса твердения пластифицированного цементного теста с добавками ТС(ГН+ДЕ) и ТС(ГС+ИА) (составы № 11 и 12) – время набора пластической прочности 5 МПа по сравнению с контрольным пластифицированным составом № 8 снизилось, соответственно, на 23 и 13 %. Данное ускорение процессов схватывания цементного теста может быть обусловлено повышенным содержанием в фазовом составе указанных минеральных модификаторов свободного СаО, образующегося при термическом разложении кальцита, который угнетает активность суперпластификатора в исследуемых цементных системах [195], тем самым способствуя уменьшению его блокирующего действия на скорость нарастания пластической прочности цементного теста. По результатам проведённых исследований опубликована работа [196].

4.3.3 Влияние водотвердого отношения и дозировок суперпластификатора на подвижность цементного теста с минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород

Известно, что минеральные добавки используются в цементных системах, в основном, в сочетании с эффективными пластификаторами и в таких комплексах

способствуют получению подвижной, и в то же время, связной и не расслаивающейся консистенции смесей. При этом среди факторов, определяющих подвижность цементных систем, можно выделить два основных – расход воды и дозировка пластификатора.

Для выявления влияния водотвердого отношения (x_1) и дозировки суперпластификатора Melflux 5581 F (x_2) на подвижность модифицированного цементного теста, смешанное вяжущее которого включало 90 % портландцемента и 10 % минеральной добавки, были проведены исследования на уровнях варьируемых факторов, представленных в таблице 4.11. В качестве минеральных добавок использовались отобранные в параграфе 4.3.2 компоненты – термоактивированная Никитская глина, Атемарский известняк, Ельниковский доломит и термоактивированная смесь Никитской глины и Атемарского известняка.

Таблица 4.11 – Исследуемые факторы и уровни их варьирования

Варьируемые факторы		Уровни варьирования исследуемых факторов		
обозначение	наименование	-1	0	+1
x_1	Водосодержание, % от массы твердой фазы	18,0	20,25	22,5
x_2	Содержание Melflux 5581 F, % от массы твердой фазы	0	0,75	1,5

Оценка эффективности применяемых рецептов проводилась по критерию расплыва цементно-минерального теста из мини-конуса (кольцо к прибору Вика по ГОСТ 310.3 [154]) после 20-ти секундного истечения теста из усеченного мини-конуса. По результатам проведенного исследования были разработаны ЭС-модели, описывающие подвижность цементного теста с различными минеральными добавками (ТГН, ИА, ДЕ и ТС(ГН+ИА)):

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{111} \cdot x_1^3 + b_{222} \cdot x_2^3 + b_{122} \cdot x_1 \cdot x_2^2 + b_{112} \cdot x_1^2 \cdot x_2 + b_{1122} \cdot x_1^2 \cdot x_2^2, \quad (4.1)$$

где $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}, b_{111}, b_{222}, b_{122}, b_{112}, b_{1122}$ – коэффициенты полиномиального уравнения;

x_1, x_2 – значения варьируемых факторов в кодированных величинах согласно таблице 4.11.

Значения коэффициентов полиномиального уравнения (4.1) в зависимости от вида применяемой минеральной добавки представлены в таблице 4.12. На основе полученных полиномиальных зависимостей построены изолинии, отражающие изменение диаметра расплыва мини-конуса цементного теста с минеральными добавками от значений варьируемых факторов x_1 и x_2 в натуральных величинах: $x_1 = 0,18 \div 0,225$ отн. ед.; $x_2 = 0 \div 1,5$ % от массы твердой фазы соответственно (рисунок 4.9).

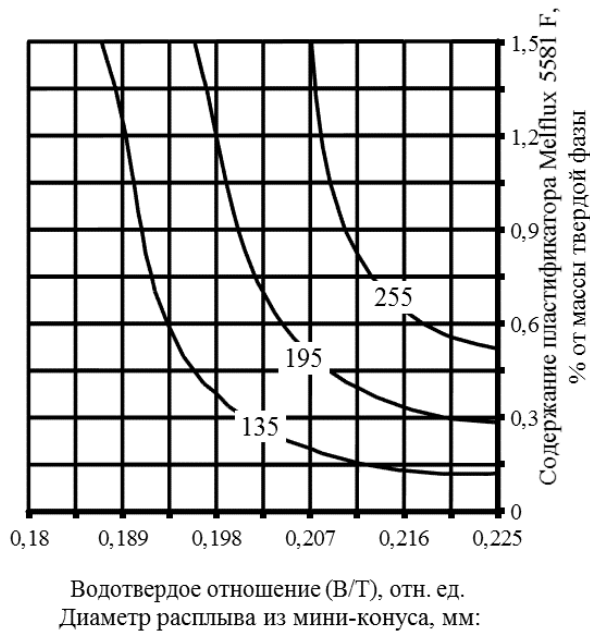
Таблица 4.12 – Значение коэффициентов полиномиального уравнения (4.1)

Коэффициенты уравнения	Вид минеральной добавки			
	ТГН	ИА	ДЕ	ТС(ГН+ИА)
b_0	199,75	211,93	242,23	143,11
b_1	134,38	148,67	131,41	75,47
b_2	61,88	69,31	86,49	125,78
b_{12}	43,54	48,38	8,33	44,21
b_{11}	-17,40	-2,64	23,55	32,52
b_{22}	-46,93	-54,81	-73,48	1,58
b_{111}	-26,02	-26,02	2,81	23,20
b_{222}	18,98	3,52	5,62	-45,70
b_{122}	-61,17	-100,41	-105,47	-49,36
b_{112}	-30,80	3,80	-25,31	-38,39
b_{1122}	-7,91	-39,55	-34,80	-52,21

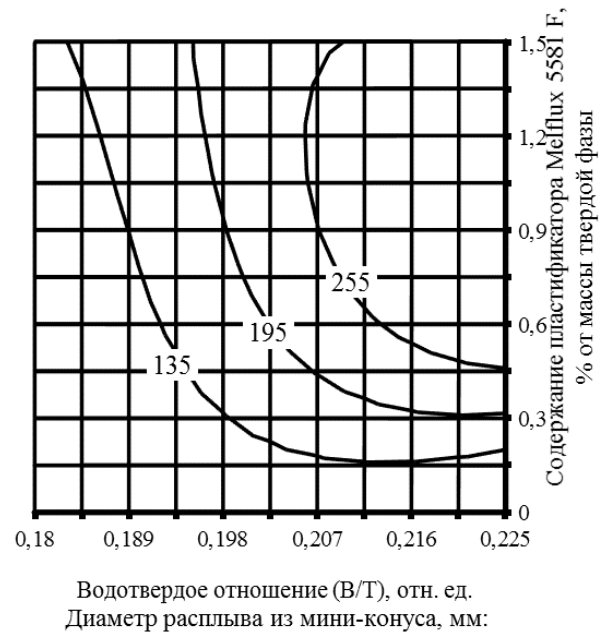
Известно [195], что при разработке составов самоуплотняющихся бетонов рецептура признается реологически эффективной, если обеспечивает гравитационную растекаемость цементно-минерально-водной суспензии с диаметром расплыва из конуса Хегерманна (форма-конус от встряхивающего столика по ГОСТ 310.3 [154]) в пределах 280÷300 мм при водотвердом отношении, не превышающем 0,18÷0,22. С учетом меньшего объема используемого мини-конуса по сравнению с конусом Хегерманна нижняя граница диаметра расплыва, характеризующая достижение самоуплотняемости суспензий, снижена до 250÷255 мм.

Из анализа данных рисунка 4.9 видно, что с повышением водосодержания и дозировок суперпластификатора предполагается увеличивается подвижность цементных систем со всеми видами исследуемых минеральных добавок.

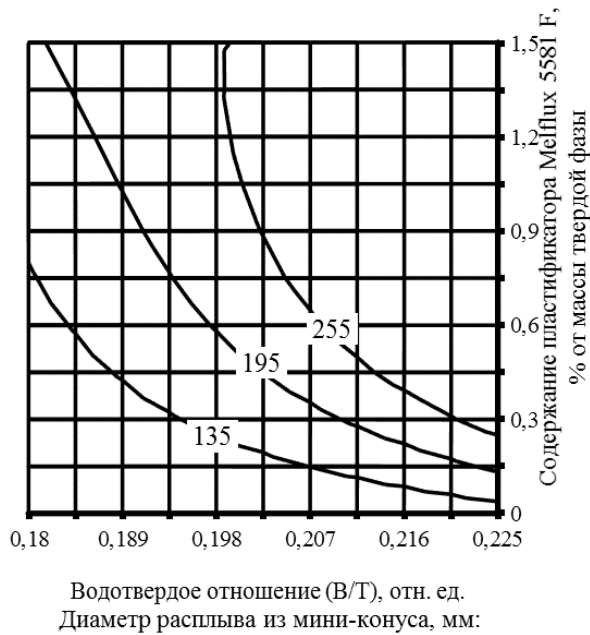
а)



б)



в)



г)

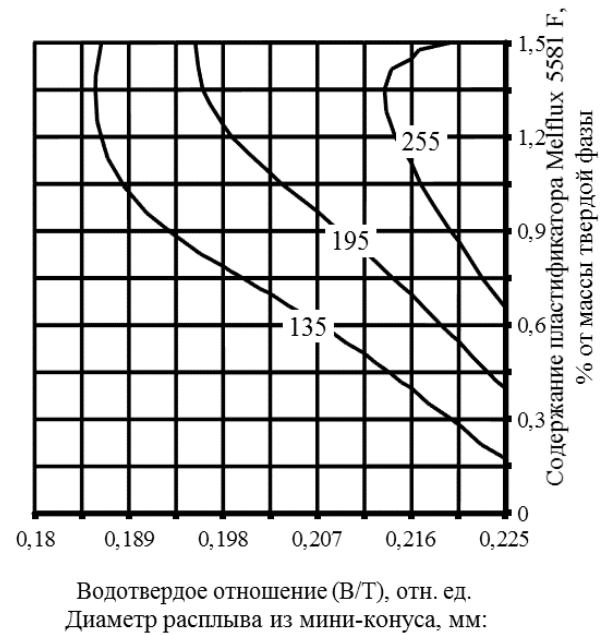


Рисунок 4.9 – Изолинии изменения диаметра расплыва цементно-минерального теста из мини-конуса в зависимости от значений варьируемых факторов (x_1 и x_2) и вида применяемой минеральной добавки: а – ТГН; б – ИА; в – ДЕ; г – ТС(ГН+ИА)

Установлено, что при принятом нижнем уровне водотвердого отношения $x_1 = 0,18$ отн. ед. в исследуемом диапазоне дозировок суперпластификатора $x_2 = 0 \div 1,5$ % от массы твердой фазы (Ц+МД) диаметр расплыва мини-конуса цементно-минерального теста варьируется в интервалах: $75 \div 90$, $75 \div 120$, $75 \div 190$ и $75 \div 90$ мм – при применении добавок ТГН, ИА, ДЕ и ТС(ГН+ИА) соответственно. В то же время в исследуемой области варьирования факторов зафиксированы

минимальные значения водотвердого отношения (x_{1min}) и содержания суперпластификатора Melflux 5581 F (x_{2min}), обеспечивающие достижение обозначенного для самоуплотняющихся суспензий уровня реотехнологического показателя (диаметр расплыва 250÷255 мм): $x_{1min} = 0,207; 0,206; 0,198$ и $0,213$ отн. ед. и $x_{2min} = 0,5; 0,45; 0,25$ и $0,65$ % – для составов с добавками ТГН, ИА, ДЕ и ТС(ГН+ИА) соответственно (рисунок 4.9).

Таким образом, полученные результаты показывают зависимость пластифицирующей и водоредуцирующей способности поликарбоксилатного суперпластификатора Melflux 5581 F от применяемой в рецептуре цементных систем минеральной добавки. Наибольшая реотехнологическая эффективность разжижителя зафиксирована в цементно-минеральных суспензиях с добавкой ДЕ, наименьшая – в составе с добавкой ТС(ГН+ИА); цементные системы с индивидуальными добавками НГ и ИА занимают промежуточное положение.

Повышение загущающей способности в ряду минеральных добавок (ДЕ → ИА → ТГН → ТС(ГН+ИА)) и соответствующее снижение реотехнологического показателя пластифицированных цементных систем обусловлены совокупностью физико-химических свойств частиц, применяемых минеральных модификаторов (гранулометрия, удельная поверхность, сорбционная способность, заряд поверхности (точка нулевого заряда) и др.). В частности, сниженная подвижность пластифицированного цементного теста с добавкой ТС(ГН+ИА) может быть связана с повышенным содержанием в составе минерального модификатора свободного СаО, образующегося при термическом разложении карбонатной породы и оказывающего угнетающее действие на суперпластификатор [195]. Повышенная реотехнологическая эффективность пластифицированных цементных систем с ДЕ обусловлена сниженной удельной поверхностью ($S_{уд.} = 4450$ см²/г) и сорбционной способностью частиц указанной минеральной добавки. Кроме этого, согласно работам [118, 119, 197, 198], для большинства карбонатных пород (известняк, мрамор, доломит) характерно наличие значительного количества положительно заряженных активных центров, способствующих лучшей адсорб-

ции полиионов разжижителя на дисперсных частицах, что определяет повышенную реологическую совместимость системы «суперпластификатор – карбонатный наполнитель».

Анализируя результаты исследования, представленные на рисунке 4.9, можно отметить, что при принятом водосодержании $V/T = V/(Ц+МД) = 0,18 \div 0,225$ отн. ед. наибольший прирост диаметра расплыва цементно-минерального теста достигается при увеличении дозировок суперпластификатора Melflux 5581 F от 0 до $0,5 \div 1$ % от массы твердой фазы. При этом дальнейшее повышение содержания пластификатора от 1 до 1,5 % не приводит к существенному приросту реотехнологического показателя.

На заключительном этапе экспериментального исследования для самоуплотняющихся цементно-минеральных суспензий с диаметром расплыва миниконуса $250 \div 255$ мм устанавливались значения водоредуцирующего эффекта (V_3) применяемого суперпластификатора при его дозировке, равной 1 % от массы твердой фазы (Ц+МД). Водотвердое отношение $V/(Ц+МД)$ равноподвижных непластифицированных цементных систем с добавками ТГН, ИА, ДЕ и ТС(ГН+ИА) составило 0,63, 0,59, 0,57 и 0,64 отн. ед., пластифицированных с теми же видами МД – соответственно 0,21, 0,21, 0,20 и 0,22 отн. ед., то есть в $2,8 \div 3$ раза ниже. Таким образом, в составах с ТГН, ИА, ДЕ и ТС(ГН+ИА) зафиксированы близкие значения водоредуцирующего эффекта, равного отношению уменьшения водосодержания равноподвижных цементных систем при введении суперпластификатора к первоначальному водосодержанию непластифицированной суспензии – $V_3 = 66,8; 65,1; 64,9$ и $65,8$ % соответственно.

4.3.4 Влияние дозировок минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород на подвижность цементного теста и физико-механические свойства цементного камня

Исследования проводились на следующих видах добавок – термоактивированная Никитская глина, Ельниковский доломит и термоактивированная смесь Никитской глины и Атемарского известняка. По результатам проведенных ранее

исследований (параграф 4.1.6) была выявлена нецелесообразность дальнейшего использования известняка Атемарского месторождения в качестве самостоятельной добавки (без ТГН). Минеральные добавки вводились в количестве 5, 10, 15 и 20 % от массы твёрдой фазы. Дозировка суперпластификатора Melflux 5581 F составляла 1 % от массы твердой фазы. Водотвердое отношение, исходя из результатов, представленных в параграфе 4.3.3, принято 0,21. План экспериментального исследования представлен в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Исследуемые составы цементных систем

Номер состава	Портландцемент Ц1	Вид минеральной добавки		
		ТГН	ДЕ	ТС(ГН+ИА)
% массы твердой фазы (портландцемент + минеральные добавки)				
0 (контрольный)	100	-	-	-
1	95	5	-	-
2	90	10	-	-
3	85	15	-	-
4	80	20	-	-
5	95	-	5	-
6	90	-	10	-
7	85	-	15	-
8	80	-	20	-
9	95	-	-	5
10	90	-	-	10
11	85	-	-	15
12	80	-	-	20

По результатам исследования подтверждена загущающая способность применяемых минеральных добавок (рисунок 4.10), повышающаяся в ряду «ДЕ → ТГН → ТС(ГН+ИА)». Установлено, что подвижность цементного теста, соответствующая диаметру расплыва мини-конуса не менее 250 мм, возможна при содержании Ельниковского доломита, термоактивированной Никитской глины и термоактивированной смеси Никитской глины и Атемарского известняка не более 18, 11 и 9 % от массы твердой фазы соответственно. Превышение указанного уровня дозировок применяемых модификаторов приводит к падению подвижности цементного теста.

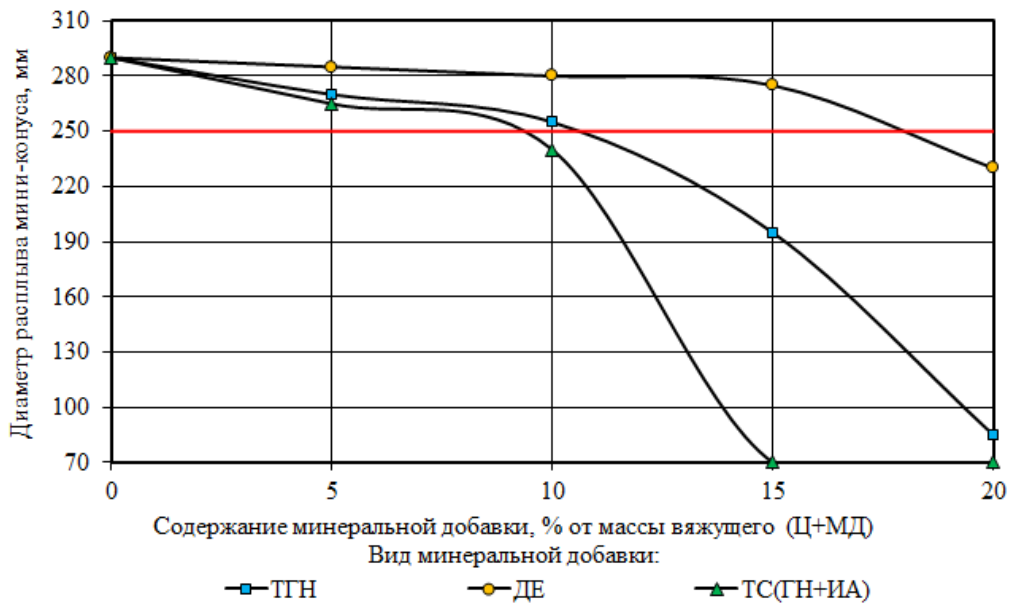


Рисунок 4.10 – Подвижность цементного теста исследуемых составов (таблица 4.12)

Из анализа рисунка 4.11 следует, что средняя плотность цементного камня для составов с 5%-м содержанием минеральных добавок ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА) составила 2265, 2270 и 2272 кг/м³ соответственно (составы № 1, 5 и 9), что близко к аналогичному показателю контрольного бездобавочного состава (2275 кг/м³). При этом установлено, что с повышением дозировок минеральных модификаторов средняя плотность цементного камня незначительно снижается, достигая минимальных значений в составах № 4, 8 и 12 с содержанием добавок ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА) 20 % от массы твердой фазы – 2226, 2222 и 2163 кг/м³, что соответственно на 2,2, 2,3 и 4,9 % меньше показателя контрольного состава. Зафиксированное уменьшение показателя средней плотности цементного камня может являться следствием снижения подвижности и эффективности уплотнения цементного теста при повышении содержания в его рецептуре минеральных добавок ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА), оказывающих загущающее действие на цементные системы.

Далее была проведена оценка влияния добавок термоактивированной глины и карбонатных пород на закономерности изменения прочности цементного камня при сжатии во временном диапазоне от одних суток до одного года. Графические зависимости, описывающие кинетику твердения цементного камня, модифицированного тремя видами минеральных добавок в течение 365 суток в

нормальных влажностных условиях, представлены на рисунке 4.12. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение в цементные системы ТГН в количестве 5÷15 % от массы вяжущего способствует повышению на 7÷10 % прочности при сжатии композитов в возрасте одного года по сравнению с аналогичным показателем контрольного состава (рисунок 4.12, а).

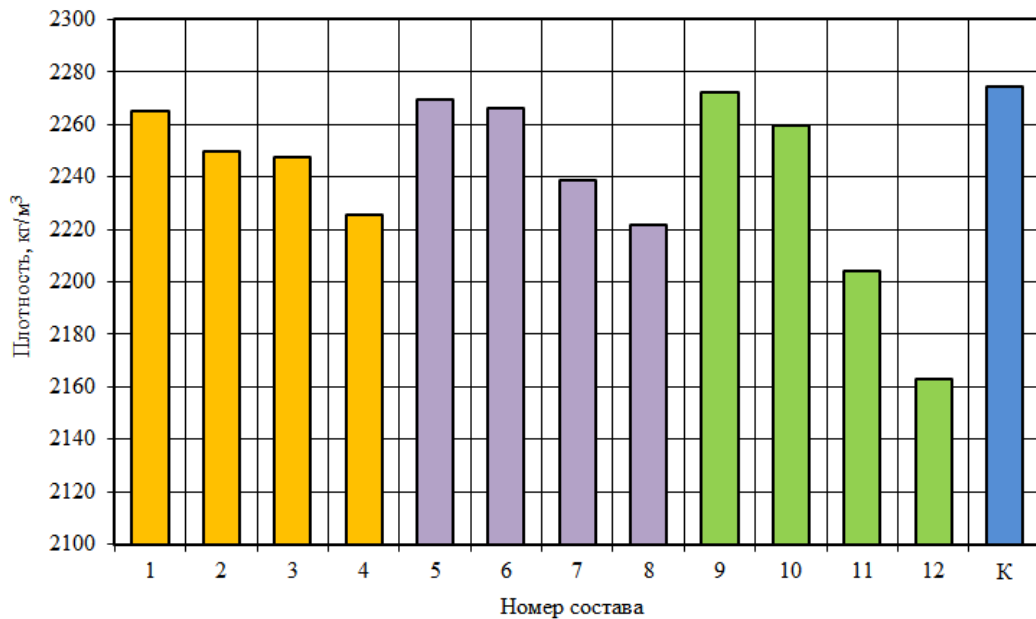


Рисунок 4.11 – Средняя плотность цементного камня исследуемых составов (нумерация согласно таблице 4.13)

Близкая к бездобавочному составу кинетика твердения зафиксирована для цементного камня, содержащего от 5 до 10 % термоактивированной смеси глины Никитского и известняка Атемарского месторождений (рисунок 4.12, в). Повышение в составе вяжущего ТС(ГН+ИА) до 15 и 20 мас. % приводит к снижению прочностных показателей при сжатии к 365 суткам твердения соответственно в 1,22 и 1,37 раза. Все составы цементного камня, содержащие доломит Ельниковского месторождения в концентрации от 5 до 20 % от массы вяжущего, характеризуются более низкими прочностными показателями, чем контрольный бездобавочный состав. Предел прочности при сжатии к 365 суткам твердения для данных композитов монотонно снижается с повышением доли вводимой добавки от 1,07 до 1,22 раз.

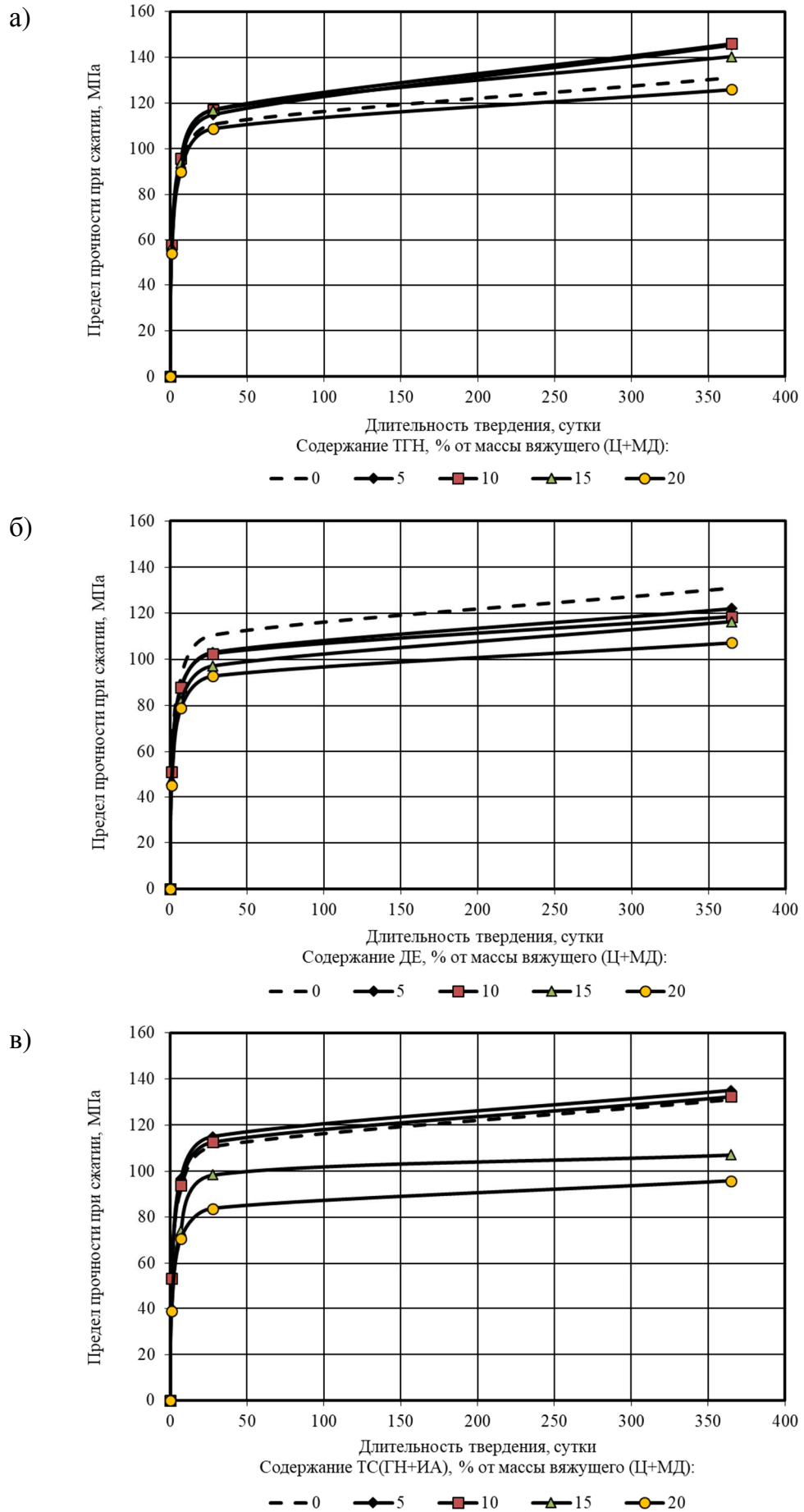


Рисунок 4.12 – Кинетика твердения цементного камня с минеральными добавками:
а) ТГН; б) ДЕ; в) ТС(ГН+ИА)

В целом, области оптимальных концентраций минеральных добавок, позволяющие получить модифицированные цементные композиты, не уступающие по прочностным показателям контрольному составу, остаются постоянными как при анализе экспериментальных данных в проектном возрасте, так и через 365 суток твердения (рисунок 4.13).

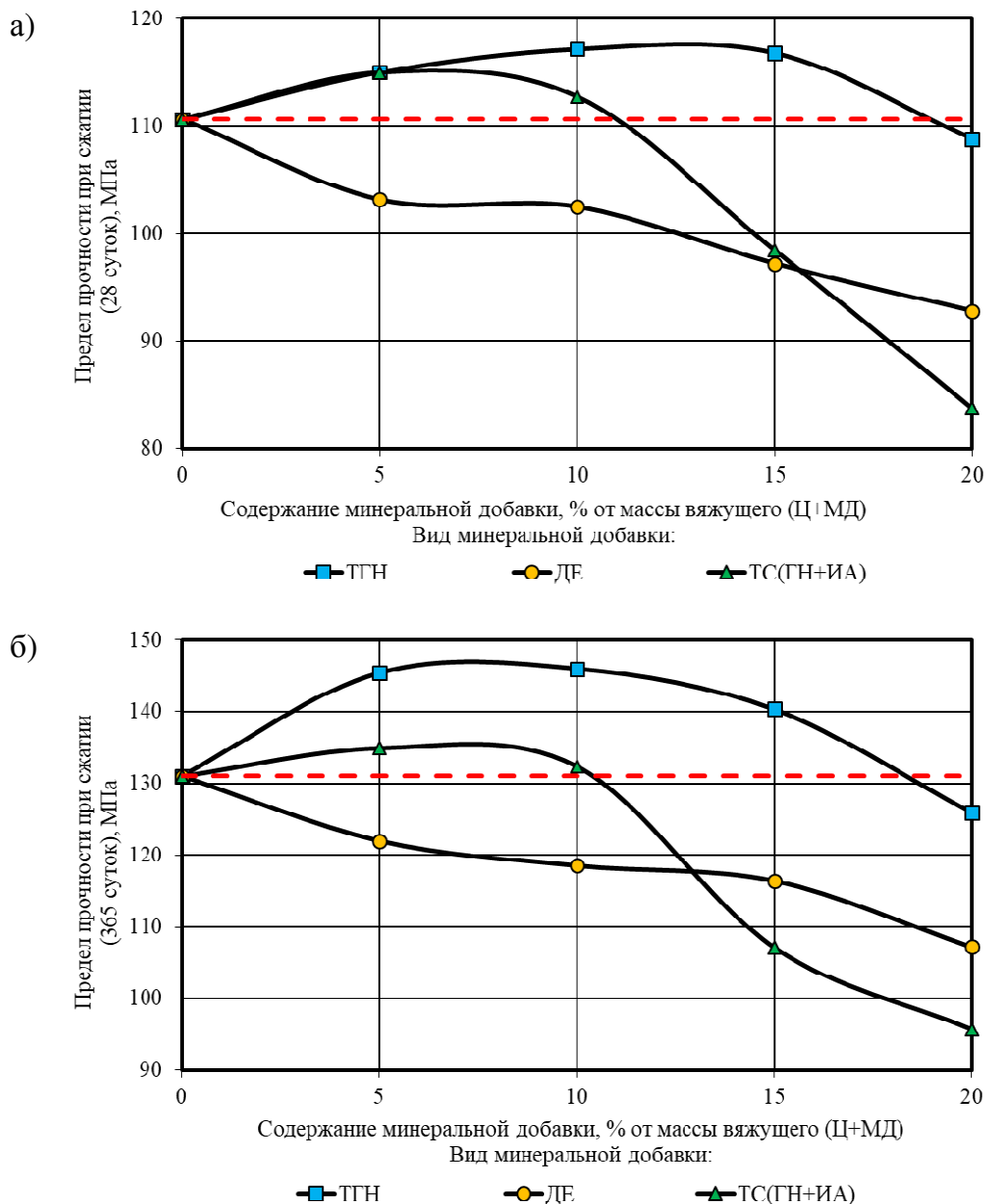


Рисунок 4.13 – Изменение предела прочности при сжатии цементного камня в возрасте 28 (а) и 365 (б) суток в зависимости от вида и содержания минеральных добавок (красной штриховой линией показан уровень прочностных показателей контрольного состава)

В частности, дозировка термоактивированной Никитской глины не должна превышать 18 %, термоактивированной смеси Никитской глины и Атемарского

известняка – 11 % от массы вяжущего. При этом наибольший прирост прочности при сжатии через 28 суток твердения, составляющий 6 % по сравнению с контрольным составом, зафиксирован для цементных систем, содержащих 10÷15 % ТГН (рисунок 4.13, а). Наиболее выраженный эффект от введения минеральных добавок к 365 суткам, достигающий 11 %, выявлен для цементного камня, содержащего от 5 до 10 % термоактивированной Никитской глины (рисунок 4.13, б).

В таблице 4.14 представлены данные по увеличению предела прочности при сжатии исследуемых цементных систем во временном диапазоне от 28 до 365 суток твердения. Установлено, что на рассматриваемом интервале времени прирост прочности цементного камня контрольного состава составил 18,4 %. Аналогичные показатели цементных систем с добавками ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА) варьируются в диапазонах 15,7÷26,4, 15,7÷19,8 и 8,8÷17,5 % соответственно.

Таблица 4.14 – Прирост предела прочности при сжатии цементных композитов во временном диапазоне от 28 до 365 суток

Вид минеральной добавки	Содержание минеральной добавки, % от массы твердой фазы вяжущего				
	0	5	10	15	20
ТГН	18,4	26,4	24,6	20,1	15,7
ДЕ		18,3	15,7	19,8	15,5
ТС(ГН+ИА)		17,4	17,5	8,8	14,3

Обобщая результаты экспериментальных исследований, можно отметить, что Ельниковский доломит является инертной минеральной добавкой, повышение доли которой в составе цементных композитов до 20 % от массы вяжущего приводит к снижению прочностных показателей для всех исследованных временных интервалов (от одних суток до одного года). При этом применение оптимальных концентраций минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА), подвергнутых предварительной термоактивации в течение двух часов при температуре 700 °С, позволяет повысить прочностные показатели цементного камня. Наибольший эффект наблюдается при использовании термоактивированной Никитской глины в количестве 5÷15 % от массы модифицированного цементного вяжущего. По результатам проведённых исследований опубликованы работы [199–203].

4.3.5 Фазовый состав цементного камня с минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород

Исследовалось влияние изучаемых в параграфе 4.3.4 минеральных добавок на фазовый состав цементного камня в возрасте 28 суток с применением метода рентгенофазового анализа (РФА). В качестве объектов исследования, помимо немодифицированного композита контрольного состава, выбраны цементные системы с дозировкой минеральных добавок ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА) 20 % от массы твердой фазы (Ц+МД) – соответственно, составы 4, 8 и 12 (таблица 4.12). Дифрактограммы порошков цементного камня исследуемых составов в возрасте 28 суток представлены на рисунках 4.14 – 4.17. Выявлено, что кристаллическая часть структуры цементного камня как контрольного немодифицированного состава, так и модифицированных минеральными добавками составов № 4, 8, 12, представлена следующими основными минералами:

- не вступившие в реакции гидратации фазы портландцементного клинкера: алит (Ca_3SiO_5) с набором межплоскостных расстояний $d = [\dots; 3,04; \dots; 2,78; 2,75; \dots; 2,19; \dots; 1,77 \text{ \AA}; \dots]$; белит ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) с $d = [\dots; 2,89; \dots; 2,79; 2,75; 2,72; \dots; \dots; 2,19 \text{ \AA}; \dots]$;
- гидратные фазы: портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) с $d = [4,95; 3,12; 2,64; \dots; 1,93; 1,80; 1,69; \dots; 1,49 \text{ \AA}; \dots]$; этtringит ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) с $d = [9,82; \dots; 5,65; \dots; 4,72; \dots; 3,89; \dots; 3,24; \dots, 2,57; \dots; 2,21 \text{ \AA}; \dots]$.

По результатам полуколичественного РФА цементного камня (рисунки 4.14 – 4.17) установлено, что интенсивность отражений безводных фаз цемента в исследуемых образцах ($\text{C}_3\text{S} - 2,776; 2,730 \text{ \AA}$; $\text{C}_2\text{S} - 2,785; 2,748 \text{ \AA}$) уменьшается в ряду (номера образцов): №0(контр.) > №12 > №4 > №8, что свидетельствует об активации процесса гидратации силикатных фаз цемента в присутствии добавок. Введение в цементные системы минеральных добавок термоактивированной полиминеральной Никитской глины, Ельниковского доломита и термоактивированной смеси Никитской глины и Атемарского известняка способствует повы-

шению степени гидратации портландцемента по сравнению с образцом контрольного бездобавочного состава с 65 до 79, 82 и 77 % соответственно, т.е. на 18÷26 % (таблица 4.15).

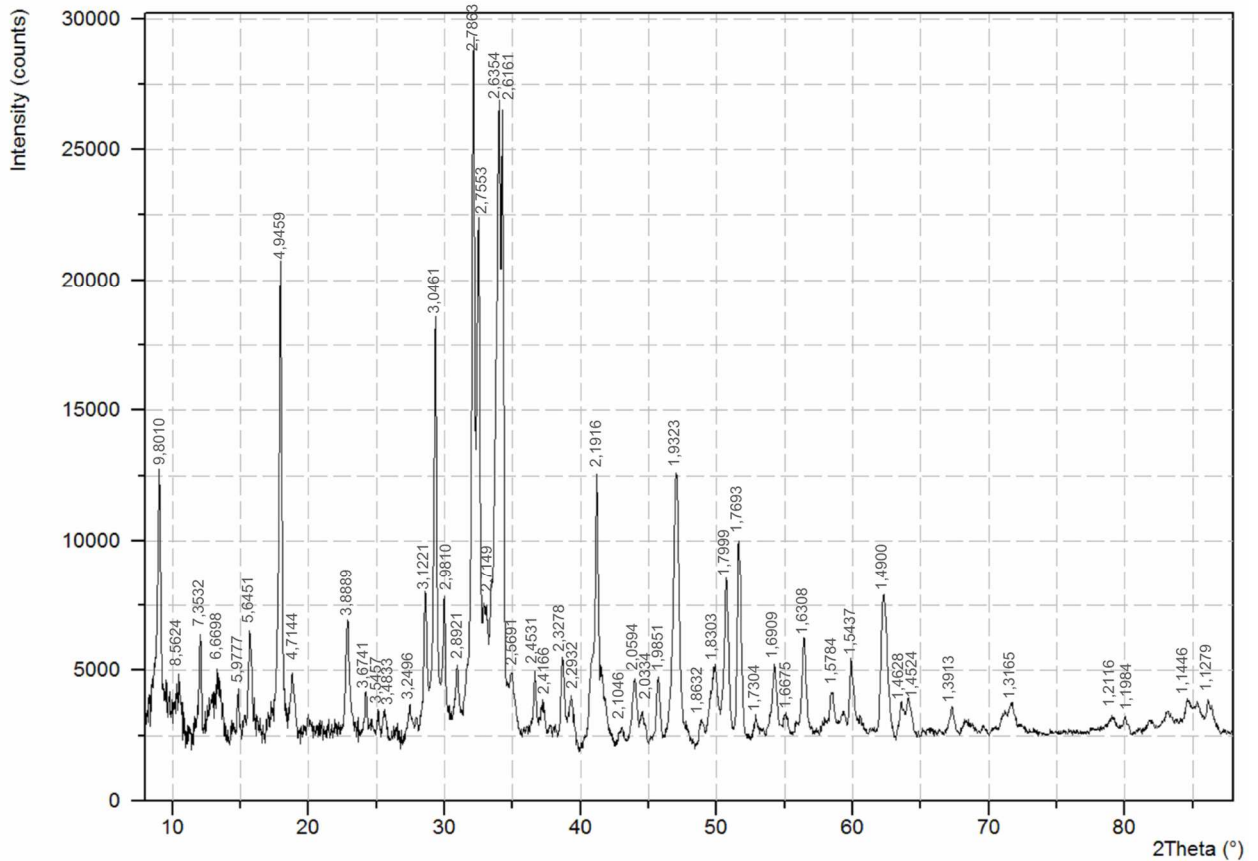


Рисунок 4.14 – Дифрактограмма порошка цементного камня контрольного бездобавочного состава (таблица 4.12) в возрасте 28 суток

Таблица 4.15 – Результаты РФА цементного камня исследуемых составов

Состав вяжущего	Степень гидратации портландцемента, %	Относительное содержание этtringита $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O})$	Относительное содержание портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Относительное содержание низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(I)	Относительное содержание высокоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(II)
Цемент (100%)	65	100	100	100	100
Цемент (80%) + ТГН (20%)	79	80	73	255	59
Цемент (80%) + ДЕ (20%)	82	62	91	108	130
Цемент (80%) + ТС(ГН+ИА) (20%)	77	94	75	238	94

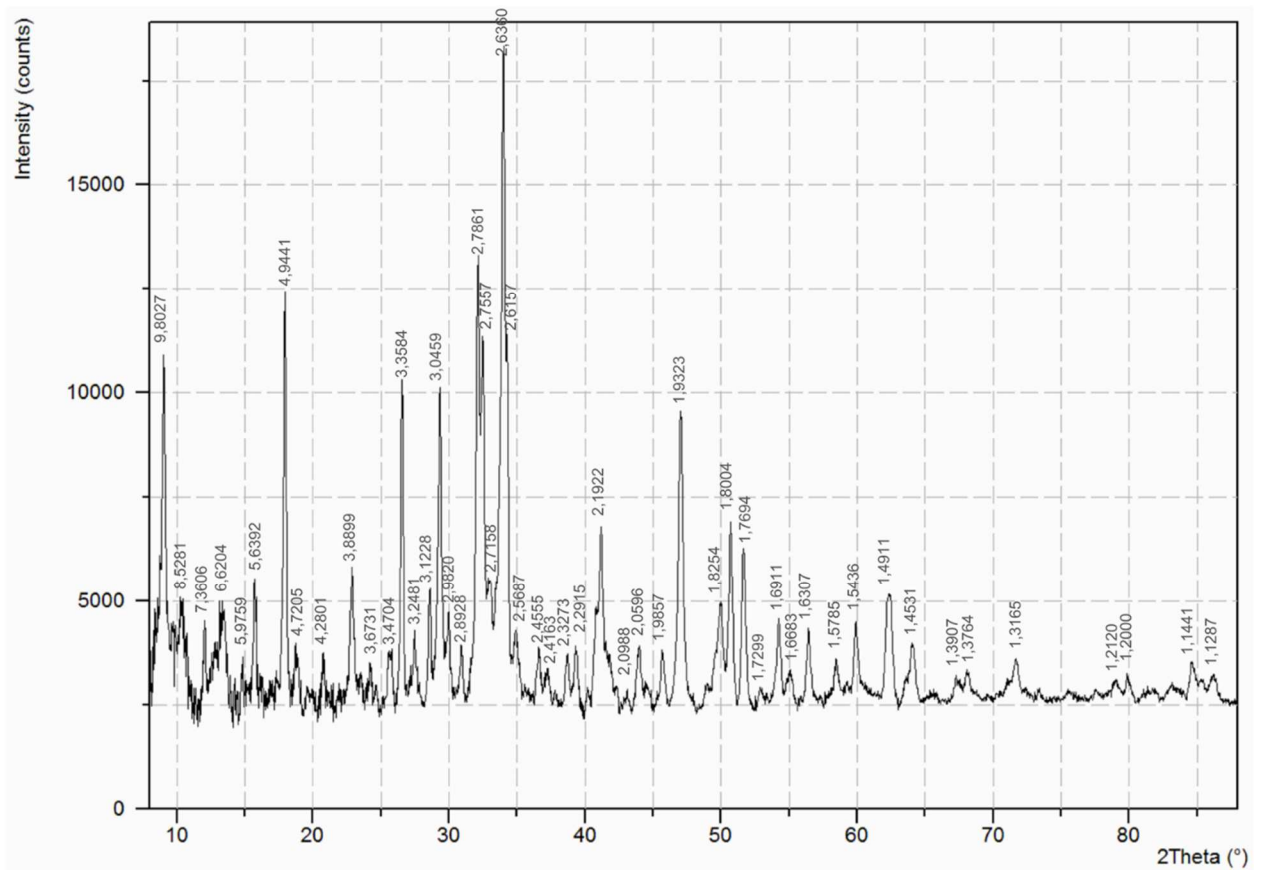


Рисунок 4.15 – Дифрактограмма порошка цементного камня состава №4 (таблица 4.12) в возрасте 28 суток

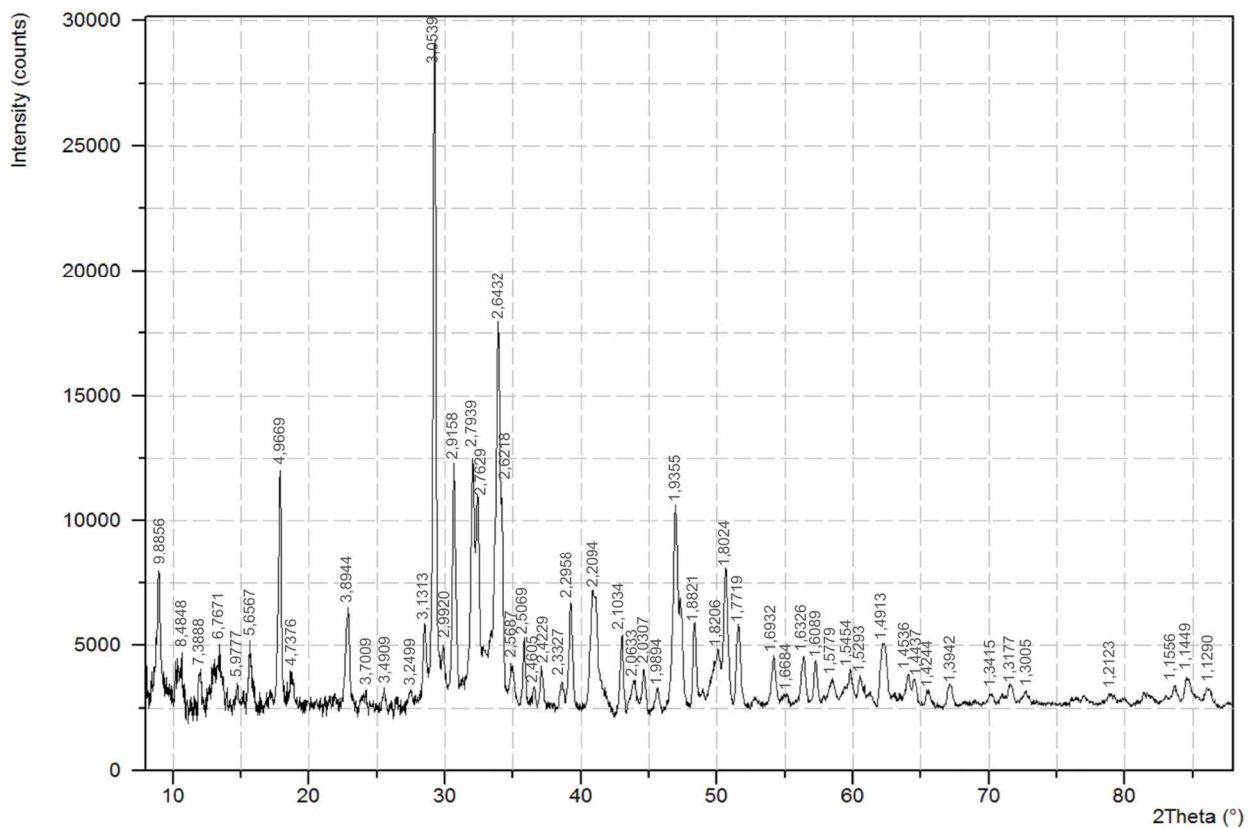


Рисунок 4.16 – Дифрактограмма порошка цементного камня состава №8 (таблица 4.12) в возрасте 28 суток

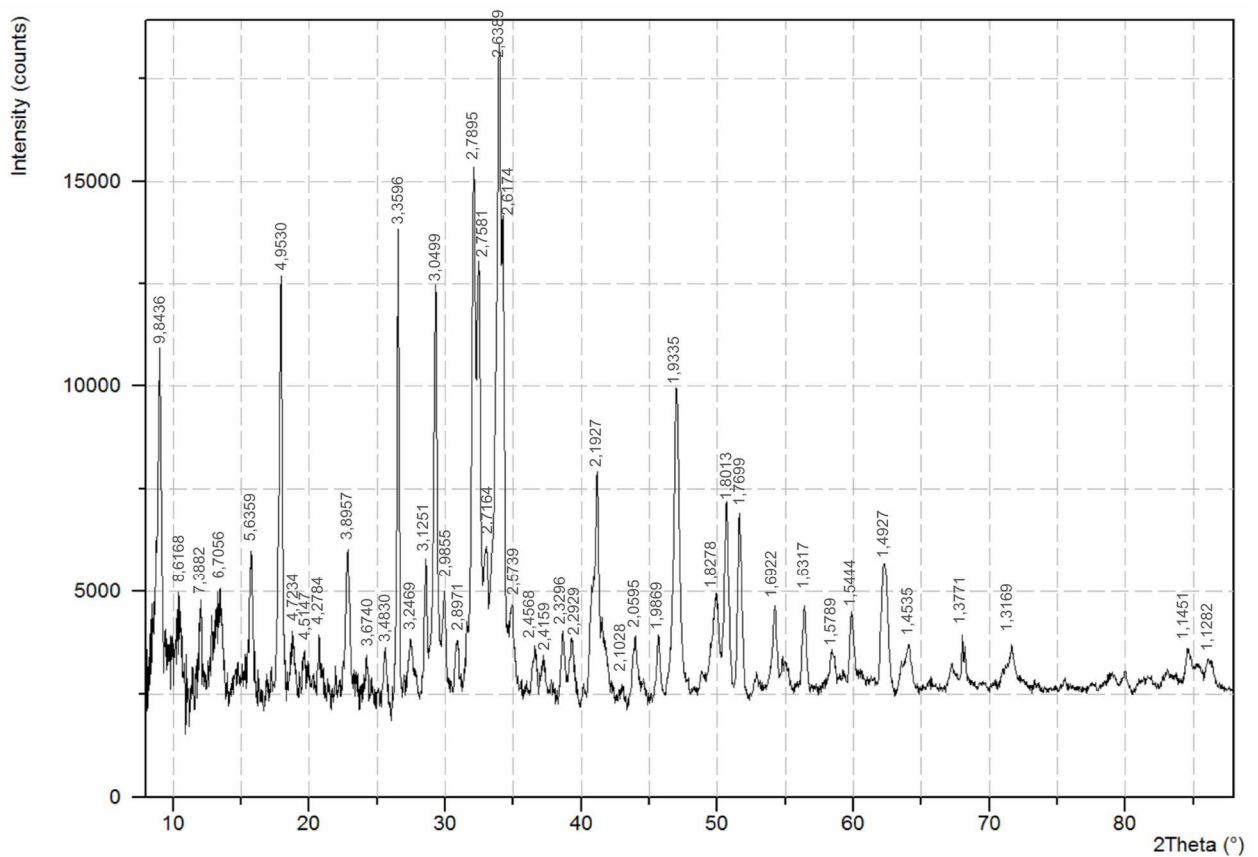


Рисунок 4.17 – Дифрактограмма порошка цементного камня состава №12 (таблица 4.12) в возрасте 28 суток

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об интенсификации процессов гидратации портландцемента в присутствии в цементной системе минеральных добавок ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА), что обусловлено как наличием реакционноспособных минералов каолинита и иллита в фазовом составе Никитской глины, так и способностью минералов Ельниковского доломита выступать в качестве центров кристаллизации новообразований.

В отношении гидросульфоалюминатных фаз по данным РФА следует сделать вывод, что интенсивность отражений этtringита ($d = 9,73; 5,61; 3,88; 3,24; 2,564; 2,209 \text{ \AA}$) во всех образцах с добавками ниже, чем для контрольного состава (рисунки 4.14 – 4.17). Снижение содержания $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ в образцах цементного камня с добавками ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА) относительно контрольного состава составляет от 6 до 38 % (таблица 4.15).

Интенсивности отражений моногидросульфоалюмината кальция (ГСАК–1; $d = 8,92; 2,41; 2,45; 2,06; 1,63 \text{ \AA}$) также во всех образцах с добавками

ниже, чем в контрольном составе. В цементных системах в присутствии карбонатных фаз возможно образование гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК–1) с участием метастабильных гидроалюминатов кальция, CAH_{10} , C_4AH_{13-19} , а также фазы C_3AH_6 . Однако вероятность образования ГКАК–1 мала, т.к. энергии Гиббса этих соединений незначительны: ($G_{298} = -17 \div -43$ кДЖ/моль) [204]. Предположительно, отражения при $d=1,75 \text{ \AA}$ и при $d= 3,72; 3,56 \text{ \AA}$ могут быть отнесены к гидратам AFm–фазы C_2AH_8 и CAH_{10} соответственно. Интенсивность этих отражений несколько выше в контрольном образце, чем в образцах с добавками. Уменьшение концентрации трехсульфатной формы гидросульфалюмината кальция также может быть связано с изменениями, происходящими в составе жидкой фазы твердеющего цементного камня (рН среды, концентрация ионов Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} и др.) в присутствии указанных модификаторов, что способствует смещению баланса в сторону формирования соединений иной химико-минералогической природы (гидросиликаты кальция, AFm-фазы и др.).

Известно [18], что при гидратации C_3S и $\beta-C_2S$ образуются два основных продукта геля C–S–Н и $Ca(OH)_2$. При этом гидратация $\beta-C_2S$ происходит более медленно, чем C_3S . Вокруг безводных зерен образуется гель, который распространяется на остальную часть пространства, заполненного водой. Известно большое количество кристаллических гидросиликатов кальция (ГСК), но большинство из них образуются в гидротермальных условиях под давлением и при температуре выше $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Множество полукристаллических ГСК являются промежуточными между этими соединениями – гелем C–S–Н, образующимся в цементе. Это два типа гидросиликатов кальция (низкоосновные (C–S–Н(I)) и высокоосновные (C–S–Н(II))), близкие соответственно к 1,4 нм тобермориту и женниту. 1,4 нм тоберморит может быть синтезирован в водной суспензии при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ из $Ca(OH)_2$ –(СН) и кремниевой кислоты, женнит – в водной суспензии из СН и водного раствора кремнезема при температуре, близкой к $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

В цементных системах образуются гелеобразные, слабозакристаллизованные продукты C–S–Н, необходимым условием для которых является присутствие $Ca(OH)_2$. Подобные фазы, как правило, слабокристаллически и достаточно

сложно различимы методами РФА. На представленных рентгенограммах некоторые отражения, предположительно, могут быть отнесены к фазам: 1,98; 1,82; 1,4; 1,56 Å.

Характерных отражений при $d=3,07$ Å для C–S–H (I) и 3,05 Å для тоберморитового геля, а также при $d=2,8$ и 2,85 Å для C–S–H (II) не обнаружено (рисунки 4.14 – 4.17). Интенсивности отражений при $d=1,83$ Å (C–S–H (II) и C–S–H (I)) и при $d=1,82$ Å (тоберморитовый гель) примерно равны для всех образцов. Интенсивности отражений при $d=1,98$ Å (C–S–H (II)) в образцах с добавками (№4, 8, 12) меньше, чем в контрольном составе. Предположительно, к фазе C–S–H (II) можно отнести отражение при $d=1,4$ Å, но интенсивности этих рефлексов для всех анализируемых дифрактограмм незначительны. Таким образом, при анализе рисунков 4.14 – 4.17 ярко выраженных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция не обнаружено.

Известно [79, 193, 205, 206], что в интервале температур от 650 до 800 °C происходит развитие процессов дегидратации высокоосновных гидросиликатов кальция C–S–H(II), начинающихся при температуре 120÷150 °C. Уровни температур 200÷220 °C соответствуют начальному и основному этапу дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция C–S–H(I), а при температуре 800÷900 °C происходит их полное обезвоживание и переход в стабильную фазу – волластонит (CS). В работах [3, 207] предлагается определять относительное содержание низкоосновных и высокоосновных гидросиликатов кальция после обжига образцов при 1000 °C. В данном случае оценка производится путем сравнения интенсивностей одного из основных рефлексов α -CS ($d=3,23$ Å и $2\theta=27,4^\circ$) и β -CS ($d=2,97$ Å и $2\theta=29,9^\circ$) для C–S–H(I) и β -C₂S ($d=2,79$ Å и $2\theta=32,1^\circ$) для C–S–H(II).

По результатам экспериментальных исследований, проведенных по методике [3, 206], установлено (рисунки 4.18 – 4.21, таблица 4.15), что введение в рецептуру цементных систем минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) способствует существенному изменению количественного соотношения между гидросиликатами кальция разной основности.

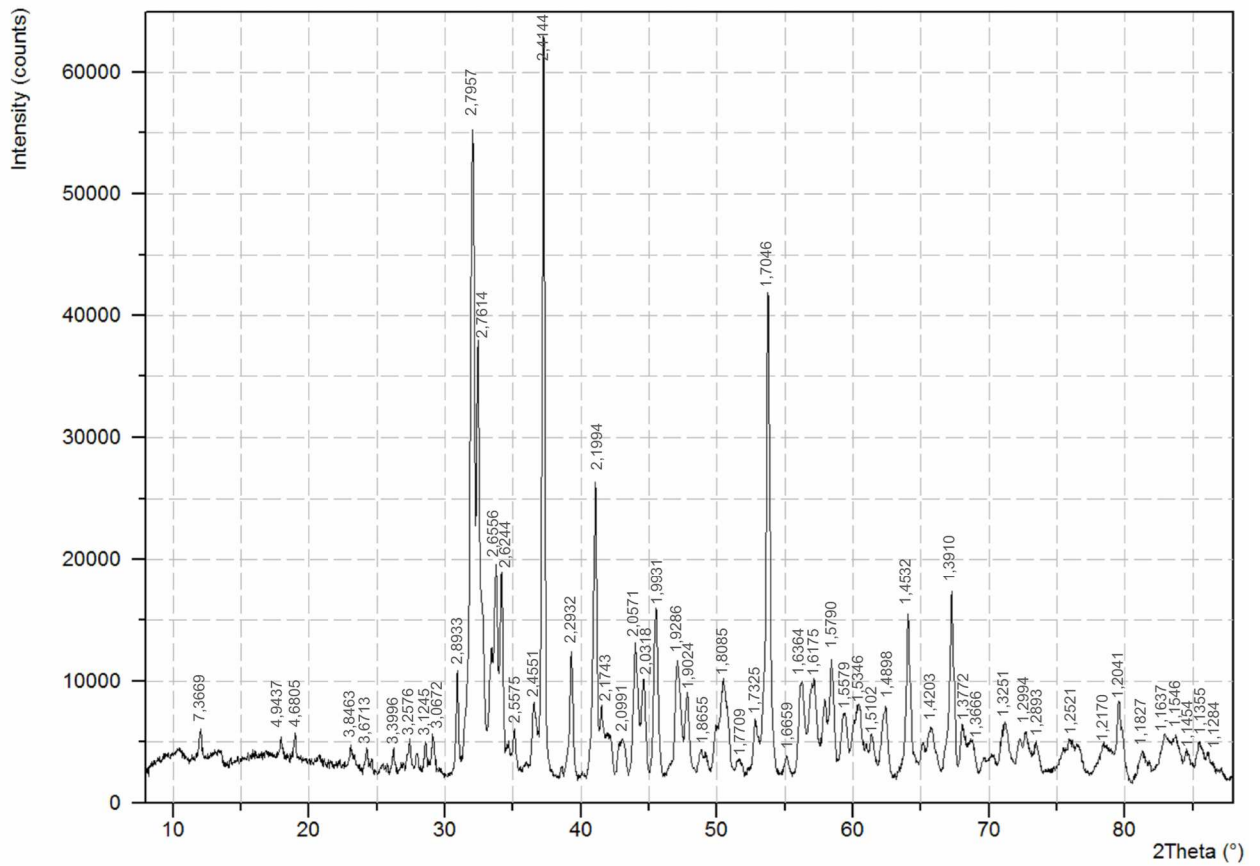


Рисунок 4.18 – Дифрактограмма порошка цементного камня (28 суток) контрольного бездобавочного состава (таблица 4.12), обожженного при 1000 °С

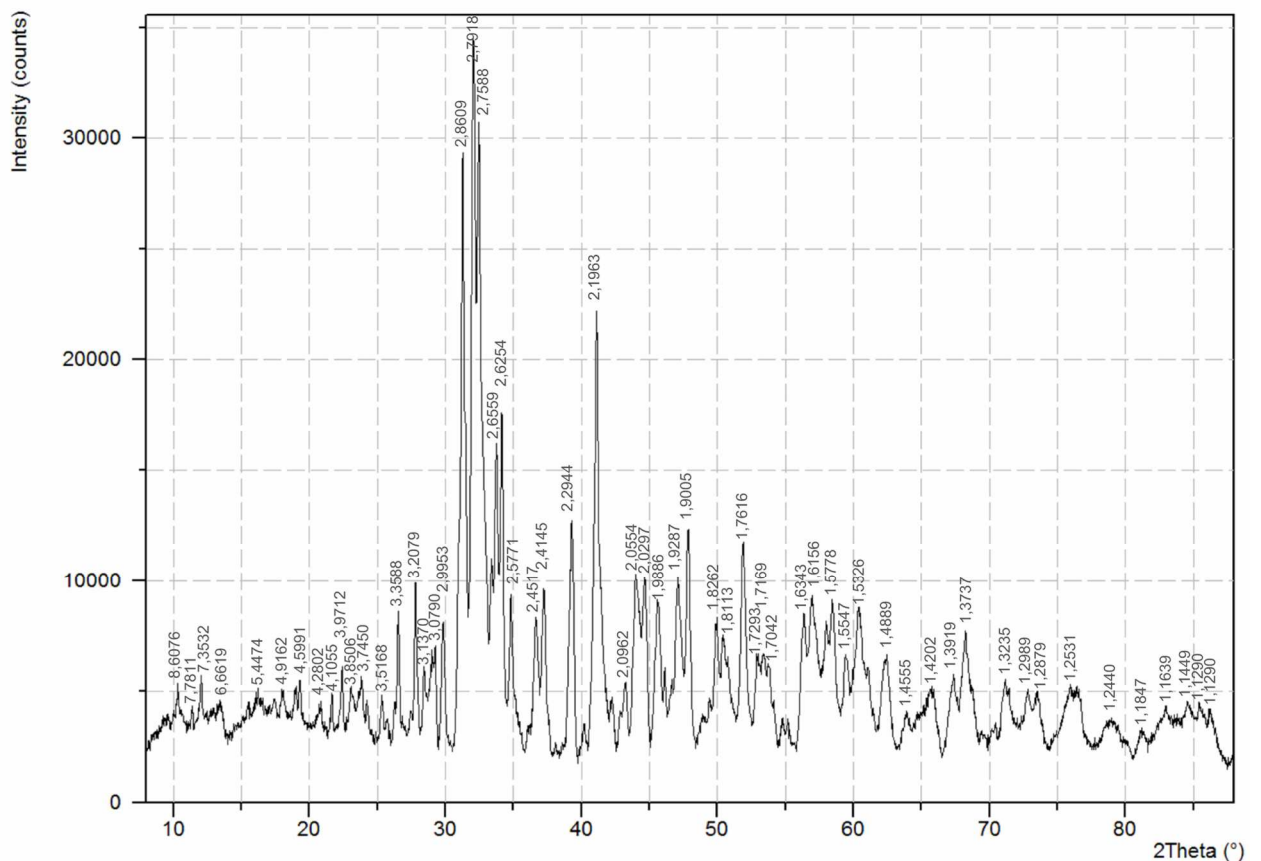


Рисунок 4.19 – Дифрактограмма порошка цементного камня (28 суток) состава №4 (таблица 4.12), обожженного при 1000 °С

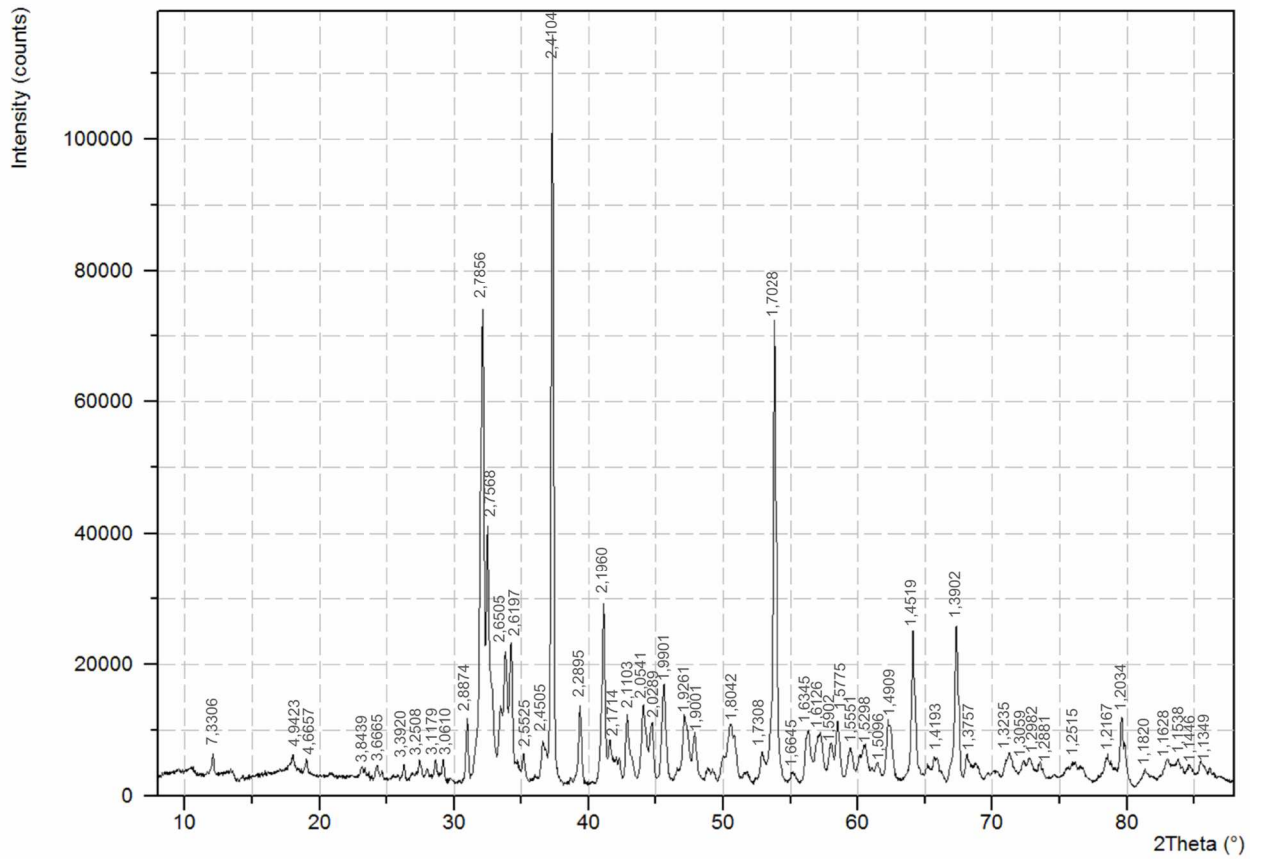


Рисунок 4.20 – Дифрактограмма порошка цементного камня (28 суток) состава №8 (таблица 4.12), обожженного при 1000 °С

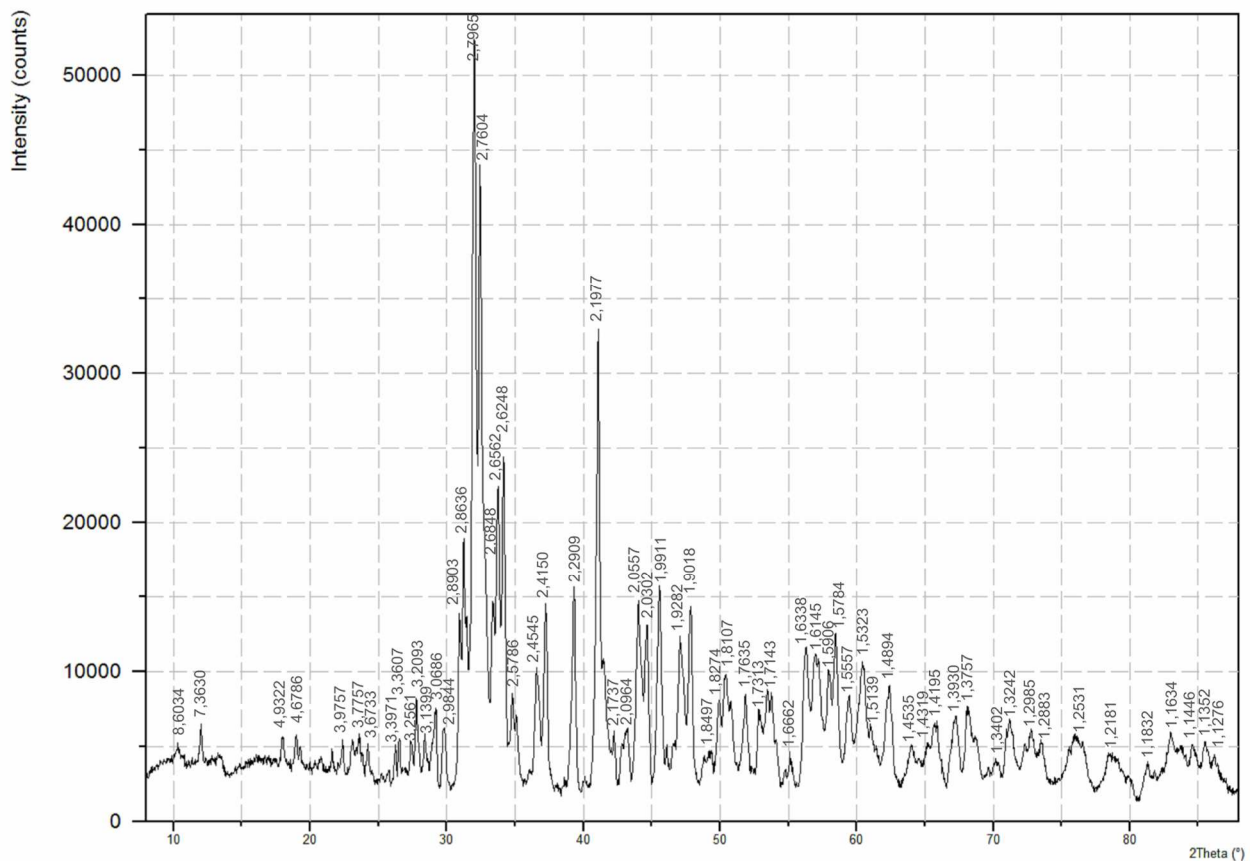


Рисунок 4.21 – Дифрактограмма порошка цементного камня (28 суток) состава №12 (таблица 4.12), обожженного при 1000 °С

По сравнению с контрольным составом в образцах цементного камня с добавками ТГН и ТС(ГН+ИА) в возрасте 28 суток содержание высокоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(II) и крупных малопрочных кристаллов портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижается соответственно на $6\div 41$ и $25\div 27$ %. При этом увеличивается в $2,4\div 2,6$ раза содержание мелкодисперсных и высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(I).

Установленное изменение баланса между гидратными фазами в составе цементного камня с добавками термоактивированной полиминеральной Никитской глины и термоактивированной смеси Никитской глины и Атемарского известняка в сторону увеличения объема более прочных и устойчивых низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(I) с соотношением $C/S \leq 1,5$ вместо первичных кристаллогидратов типа портландита и высокоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(II) является проявлением химического эффекта [208] в механизме действия указанных минеральных модификаторов. Данный химический эффект связан с пуццолановой активностью минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) в цементных системах и обусловлен наличием в их химико-минералогическом составе активных кремнеземсодержащих компонентов (реакционноспособных минералов с аморфизированной структурой). По результатам проведенных исследований опубликованы работы [200, 209].

4.4 Исследование сульфатостойкости цементных бетонов, модифицированных минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород

Известно [28–30, 210–212], что цементные композиты с высоким содержанием глинозёма (Al_2O_3) более подвержены коррозионным процессам от действия минерализованных вод: морских, грунтовых и др., содержащих значительное количество солей (MgSO_4 , Na_2SO_4 , CaSO_4 и др.). Химический состав отобранных для исследований глин на $13,3\div 16,3$ % представлен оксидом алюминия (см. таблицу 3.1), что требует проведения исследования коррозионной стойкости модифицированного цементного вяжущего под действием сульфатных сред.

Исследование проводилось согласно требованиям ГОСТ Р 56687-2015 [171] на смешанном цементном вяжущем, состоящем на 80 % из портландцемента и 20 % минеральных добавок. В качестве минеральных добавок использовались: ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА). Мелкозернистый бетон состоял из смешанного цементного вяжущего и монофракционного песка в соотношении 1:2,75 по массе. Водоцементное отношение составляло 0,45, что соответствует распылу конуса $106 \div 115$ мм для исследуемых бетонных смесей.

Кроме контроля деформаций в образцах под действием сульфатных сред, согласно ГОСТ 27677-88 [213], при коррозионных испытаниях требуется проведение сравнения показателей испытываемых бетонных образцов, помещённых в жидкую агрессивную среду, со значениями показателей бетонных образцов, помещённых в неагрессивную среду (дистиллированная вода): изменение массы и снижение предела прочности при сжатии. Результаты контроля изменения деформаций от действия сульфатных сред представлены на рисунке 4.22; изменение массы образцов при экспонировании в условиях воздействия сульфатной и водной сред – на рисунках 4.23 – 4.26.

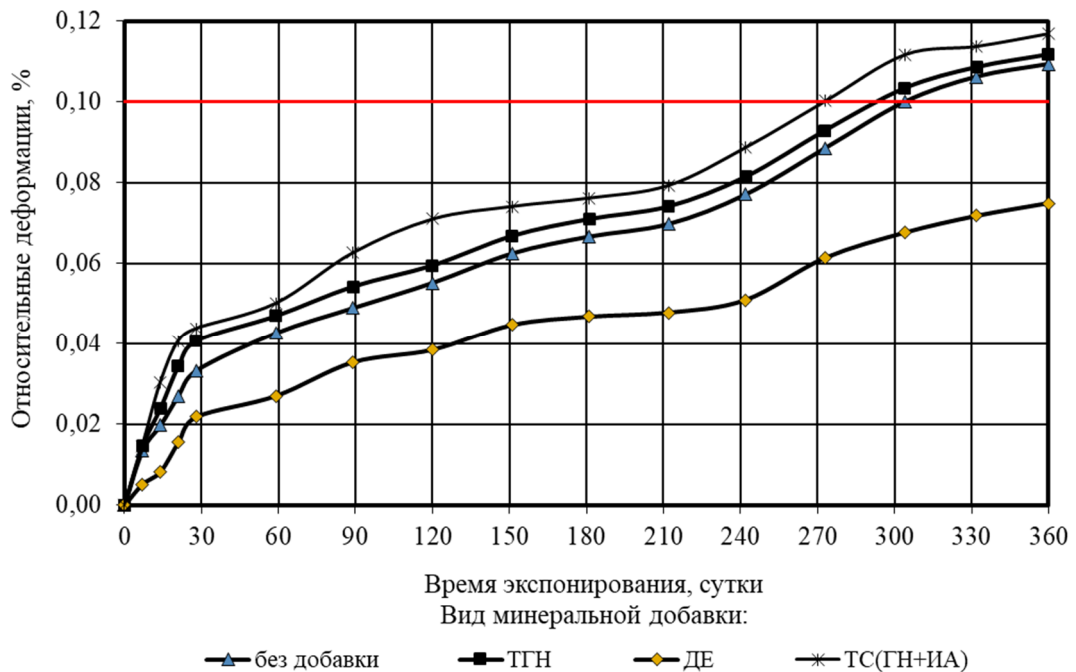


Рисунок. 4.22 – Изменение относительных деформаций (средние показатели) мелкозернистых бетонов, модифицированных добавками на основе глинистых и карбонатных пород, под действием сульфатных сред (5%-й раствор Na_2SO_4)

Результаты изменения предела прочности при сжатии через 12 месяцев экспонирования в водной и сульфатной среде приведены в таблице 4.16.

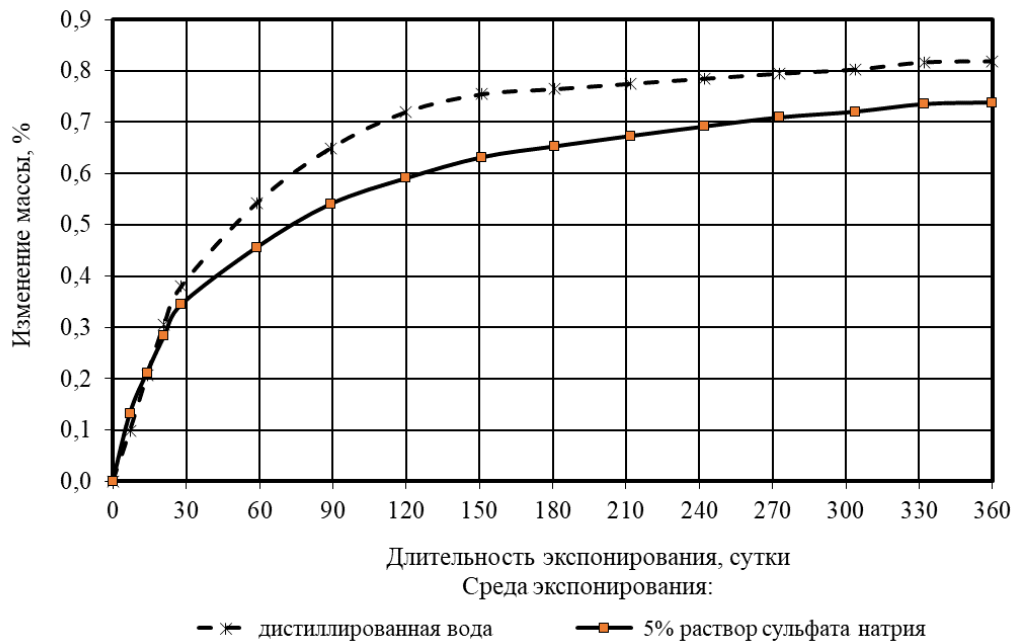


Рисунок 4.23 – Изменение массы образцов цементного бетона контрольного состава в процессе экспонирования в условиях воздействия сульфатной и водной сред

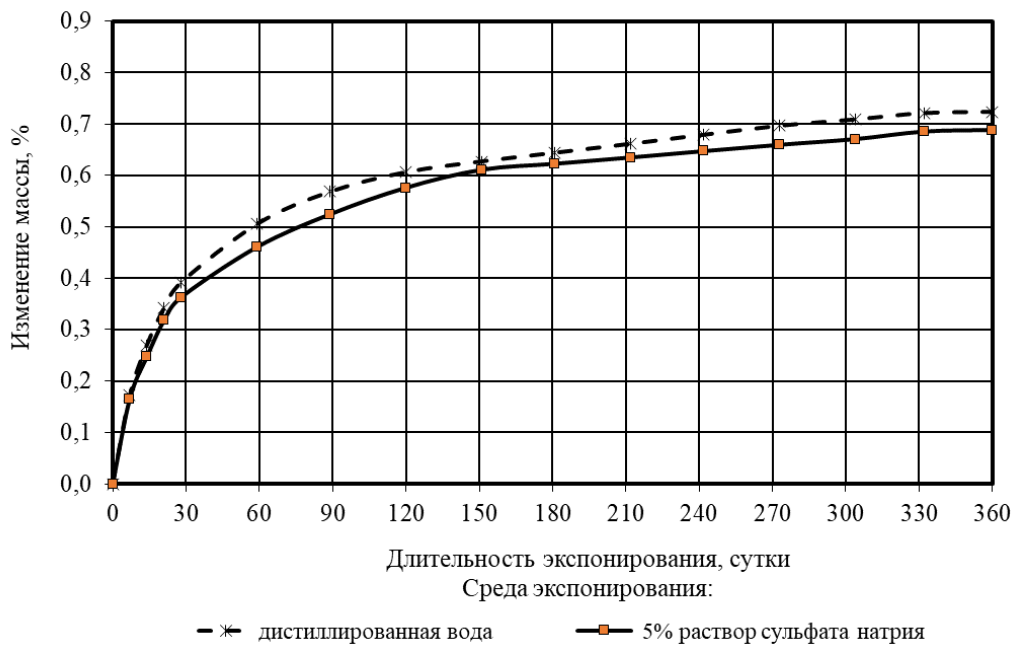


Рисунок 4.24 – Изменение массы образцов цементного бетона, содержащего добавку ТГН, в процессе экспонирования в условиях воздействия сульфатной и водной сред

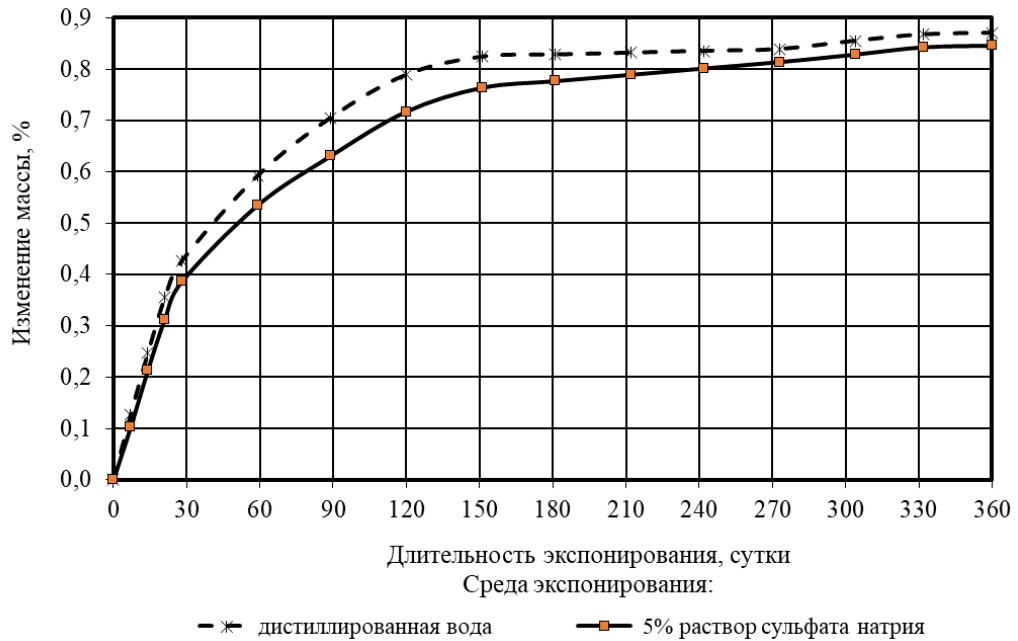


Рисунок 4.25 – Изменение массы образцов цементного бетона, содержащего добавку ДЕ, в процессе экспонирования в условиях воздействия сульфатной и водной сред

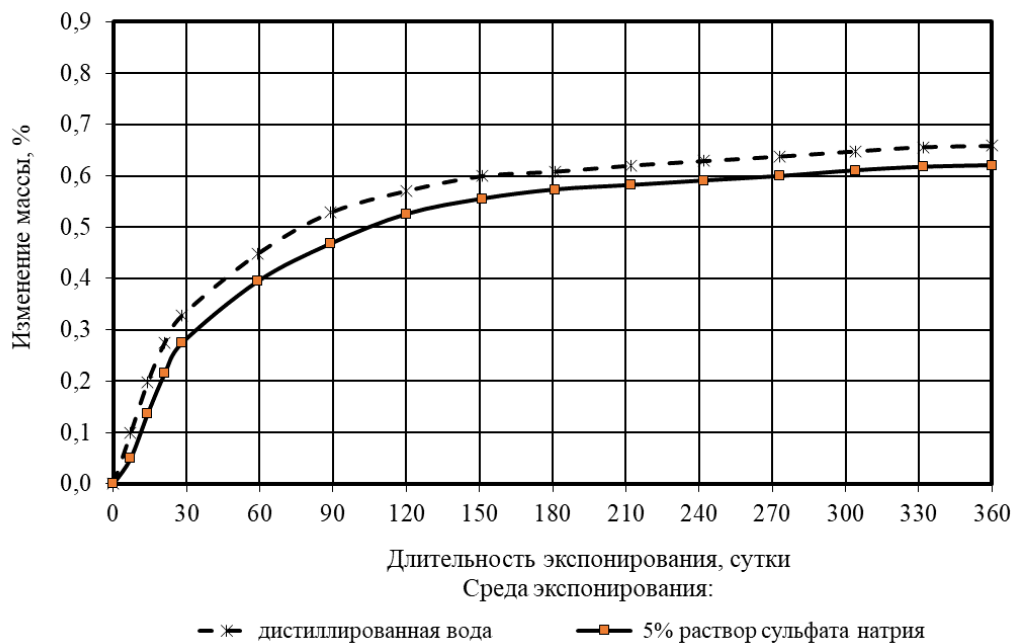
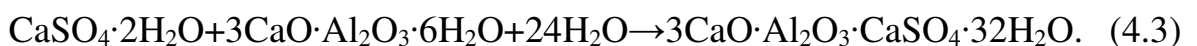
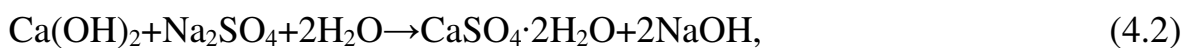


Рисунок 4.26 – Изменение массы образцов цементного бетона, содержащего добавку ТС(ГН+ИА), в процессе экспонирования в условиях воздействия сульфатной и водной сред

Известно [28, 210, 211], что процесс коррозии цементного камня под действием сульфат-ионов происходит с образованием гипса и гидросульфата алюмината кальция (этtringита) по следующей схеме:



Вследствие чего параллельно контролю изменения деформаций бетонных образцов под действием сульфатных сред производилось исследование изменения концентрации гипса, этtringита и портландита в фазовом составе цементного камня, модифицированного исследуемыми добавками.

Таблица 4.16 – Результаты испытаний бетонных образцов на прочность после экспонирования в 5%-м растворе сульфата натрия и дистиллированной воде в течение 12 месяцев

Состав вяжущего	Предел прочности при сжатии, МПа		Коэффициент стойкости (K_c), отн. ед.
	вода	5%-й раствор Na_2SO_4	
Цемент (100%)	43,7	40,0	0,91
Цемент (80%) + ТГН (20%)	41,4	38,1	0,92
Цемент (80%) + ДЕ (20%)	35,6	33,7	0,95
Цемент (80%) + ТС(ГН+ИА) (20%)	37,8	34,3	0,91

Относительное содержание гипса, этtringита и портландита оценивалось по отношению интенсивности основных рефлексов для образцов цементного камня в возрасте 28 суток и после экспонирования в 5%-м растворе Na_2SO_4 в течение 3, 6, 9 и 12 месяцев. Водотвёрдое отношение цементного теста, равное 0,31, принято с учётом водопотребности стандартного монофракционного песка (водотвёрдое отношение цементного теста нормальной густоты + водопотребность стандартного монофракционного песка). Дифрактограммы порошков цементного камня исследуемых составов в проектном состоянии, а также через 3, 6, 9 и 12 месяцев экспонирования в сульфатной среде приведены на рисунках 4.27 – 4.31; результаты исследования фазового состава цементного камня – в таблице 4.17.

Графическое отражение изменения гидратных фаз цементного камня (гипс, этtringит и портландит) под действием 5%-го раствора Na_2SO_4 представлено на рисунках 4.32 – 4.35.

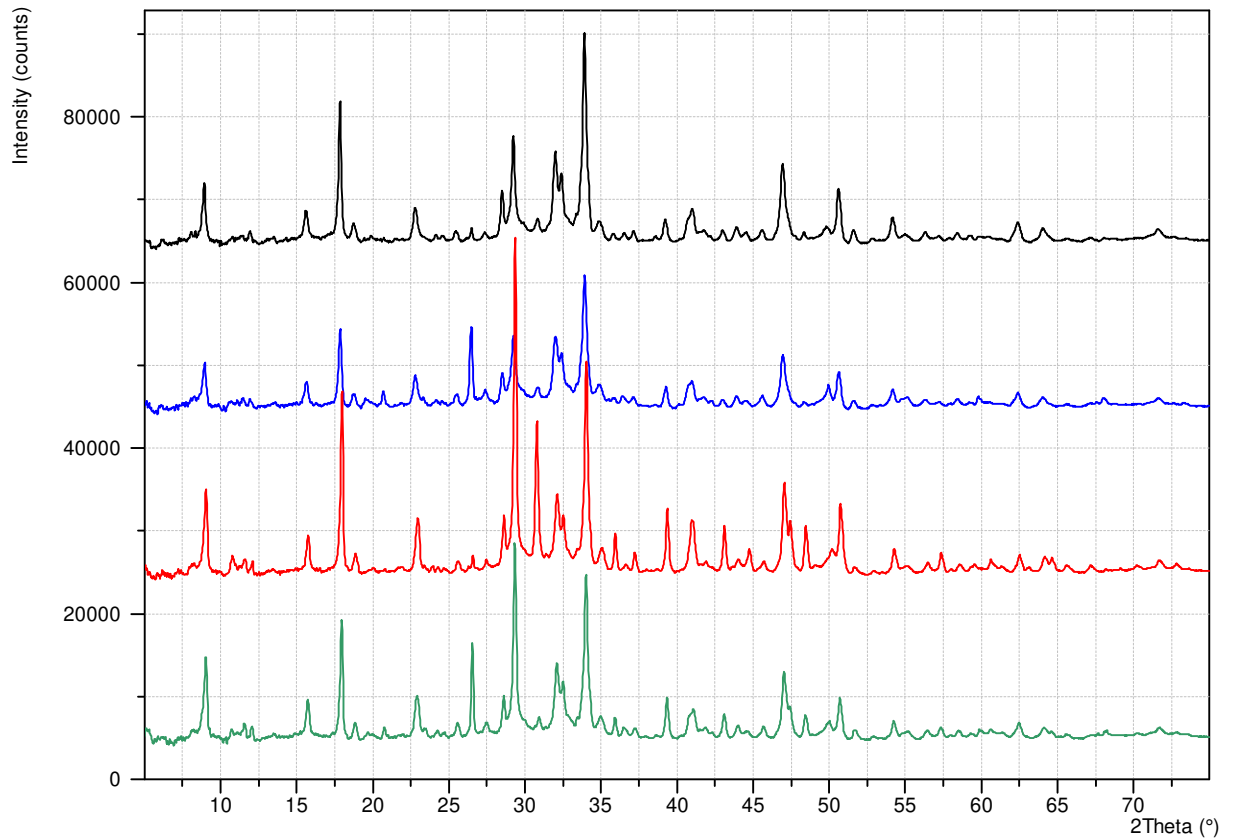


Рисунок 4.27 – Дифрактограммы порошков цементного камня исследуемых составов в возрасте 28 суток (сверху вниз): контрольный, ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА)

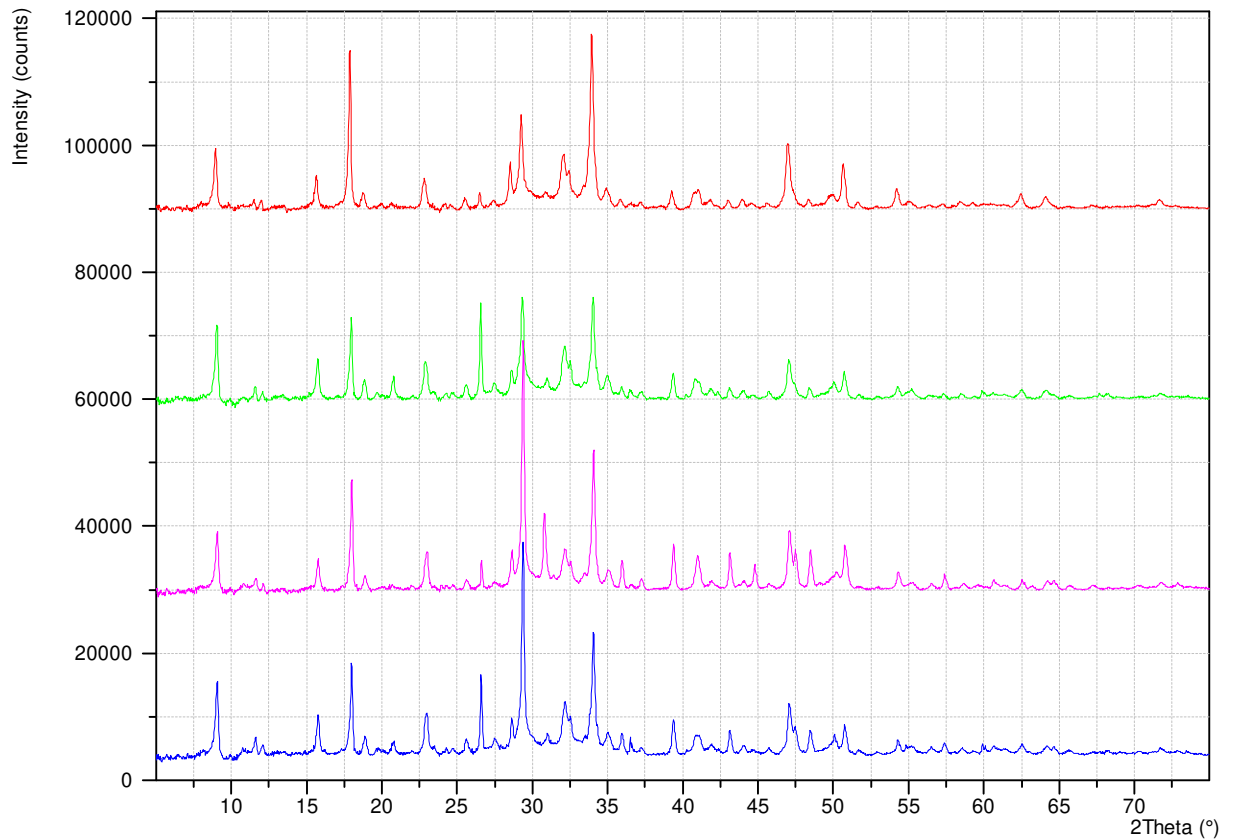


Рисунок 4.28 – Дифрактограммы порошков цементного камня, экспонированного в течение трех месяцев в 5%-м растворе Na₂SO₄ (сверху вниз): контрольный, ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА)

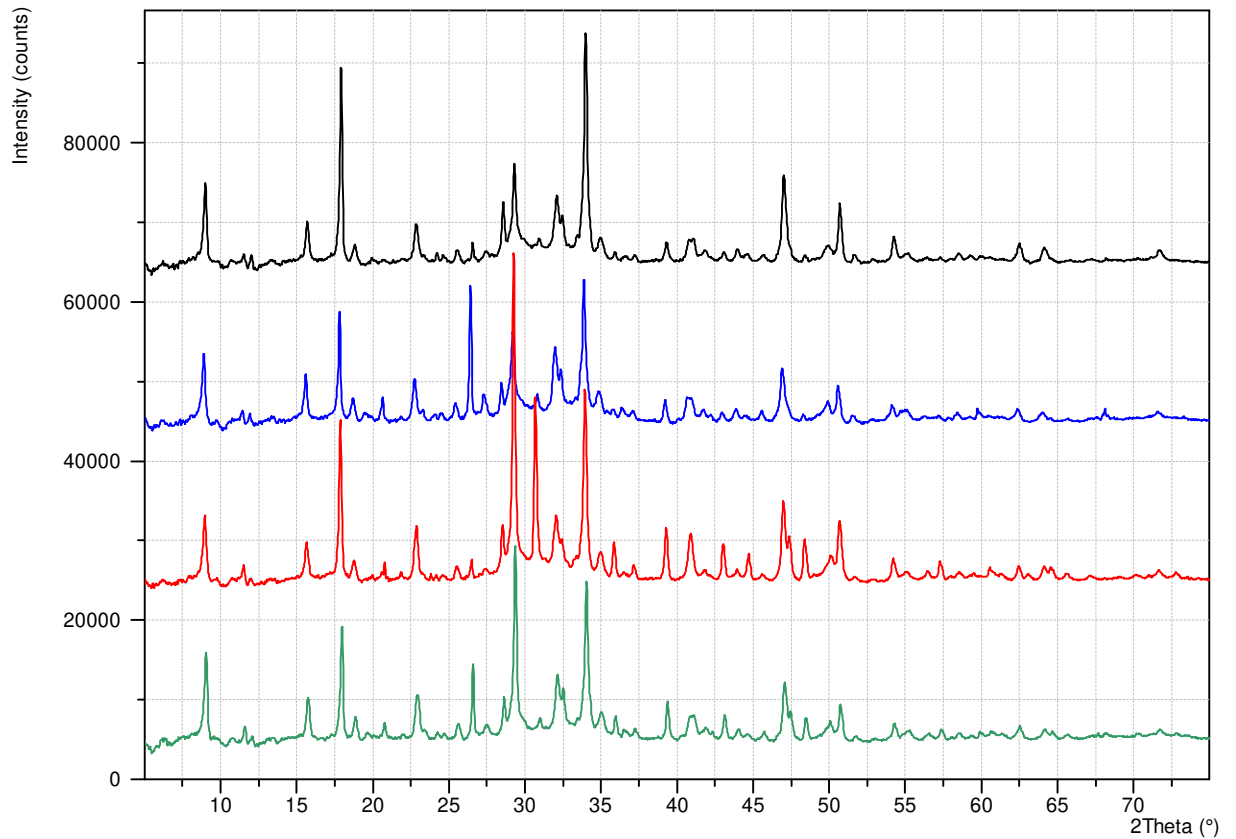


Рисунок 4.29 – Дифрактограммы порошков цементного камня, экспонированного в течение шести месяцев в 5%-м растворе Na_2SO_4 (сверху вниз): контрольный, ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА)

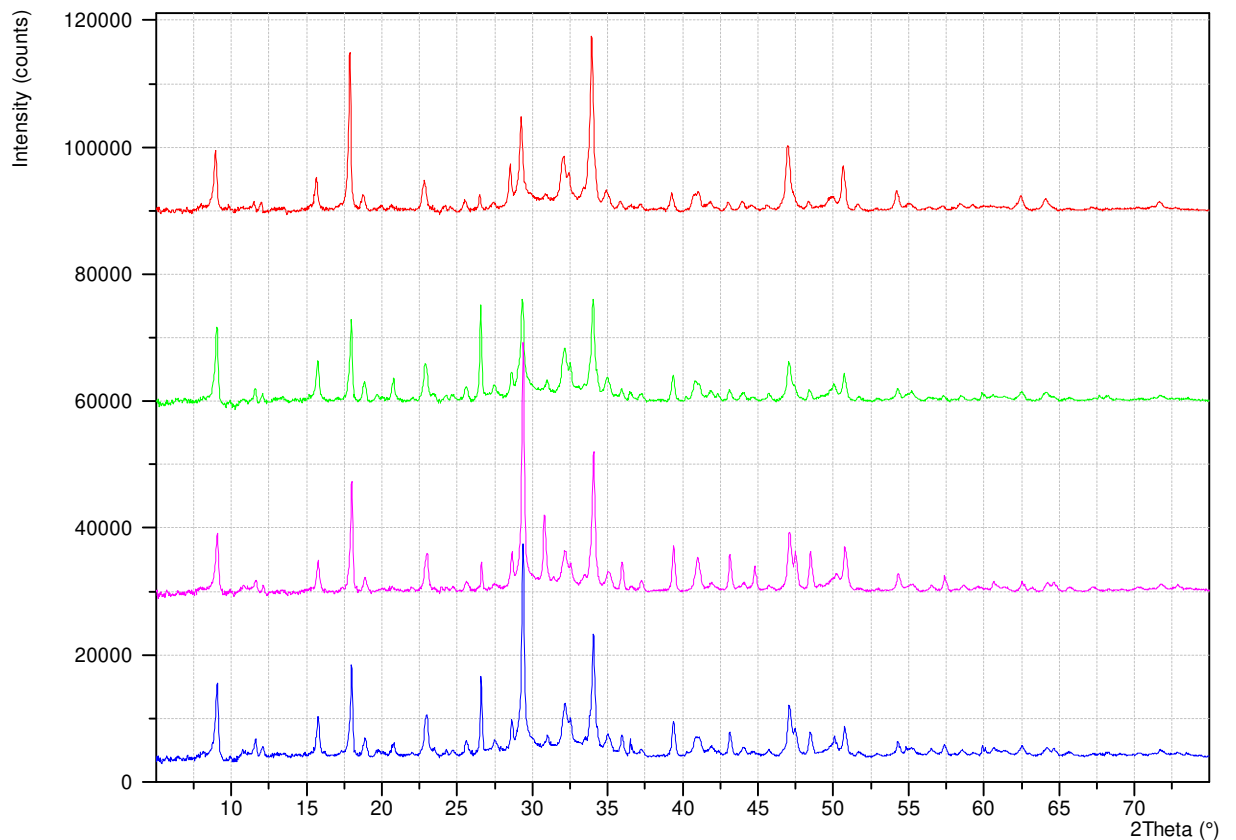


Рисунок 4.30 – Дифрактограммы порошков цементного камня, экспонированных в течение девяти месяцев в 5%-м растворе Na_2SO_4 (сверху вниз): контрольный, ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА)

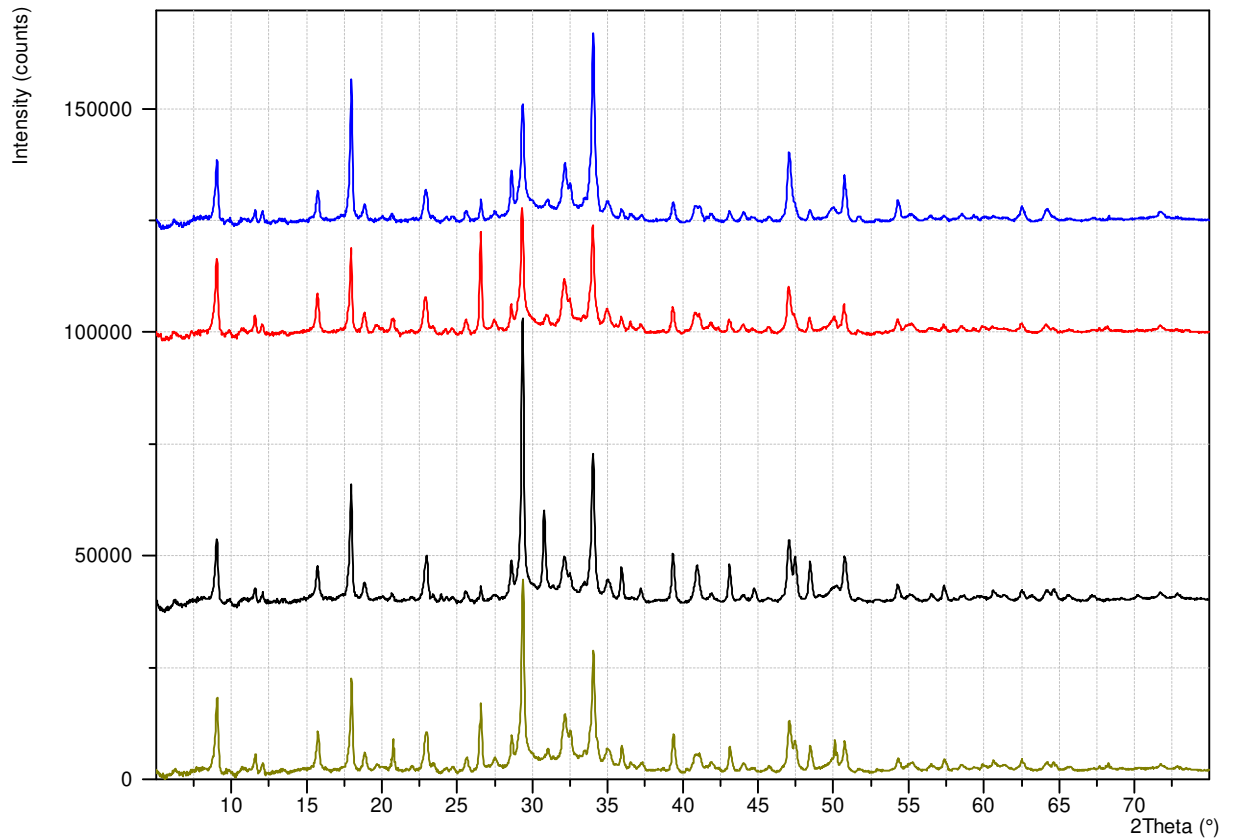


Рисунок 4.31 – Дифрактограммы порошков цементного камня, экспонированных в течение 12 месяцев в 5%-м растворе Na_2SO_4 (сверху вниз): контрольный, ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА)

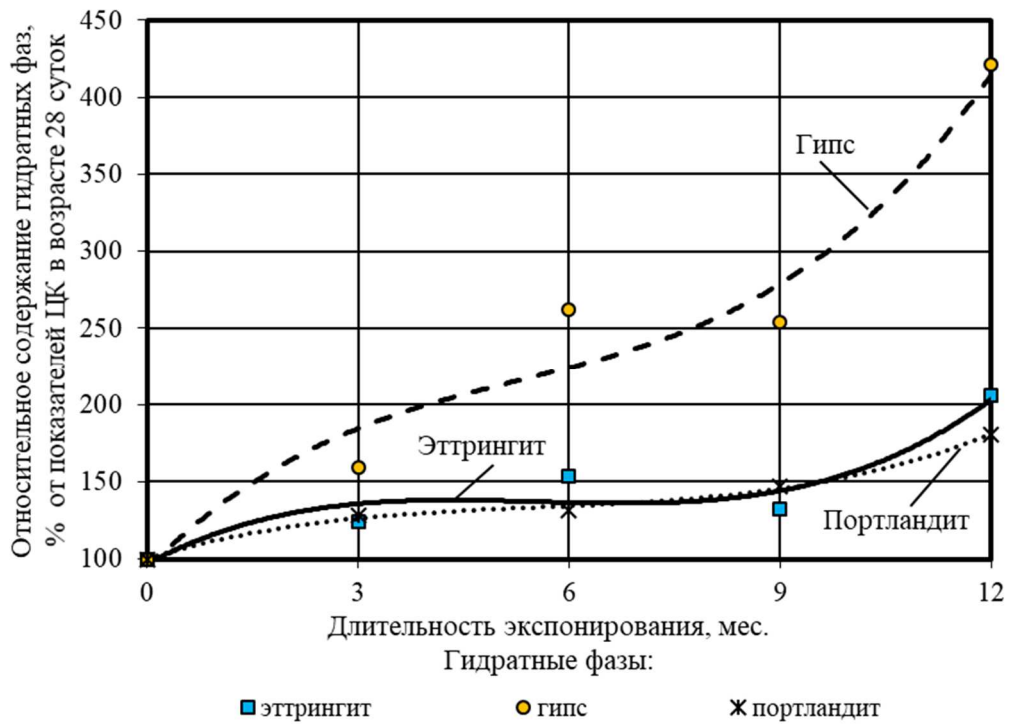


Рисунок 4.32 – Изменение относительного содержания гидратных фаз в цементном камне контрольного состава в процессе экспонирования в условиях действия 5%-го раствора Na_2SO_4

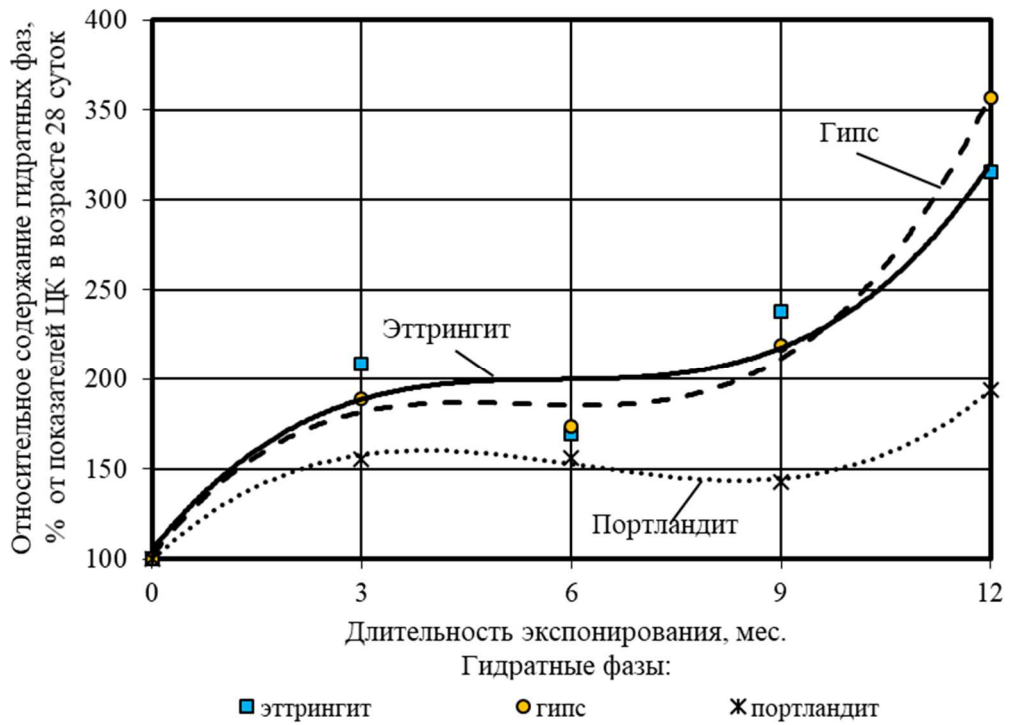


Рисунок 4.33 – Изменение относительного содержания гидратных фаз в цементном камне, модифицированном добавкой ТГН, в процессе экспонирования в условиях действия 5%-го раствора Na_2SO_4

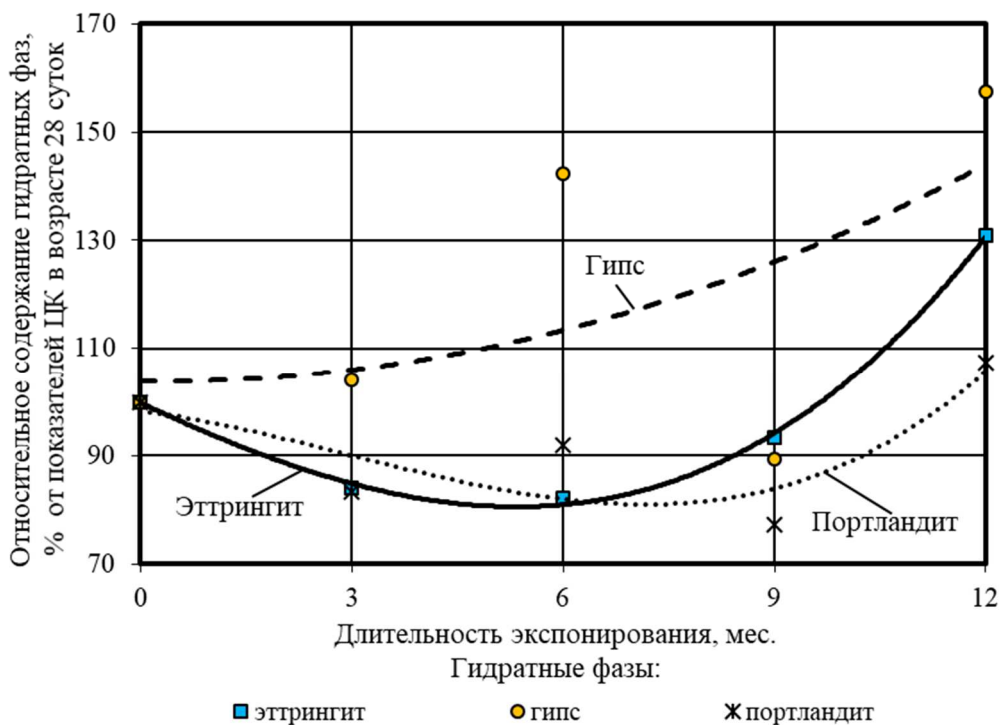


Рисунок 4.34 – Изменение относительного содержания гидратных фаз в цементном камне, модифицированном добавкой ДЕ, в процессе экспонирования в условиях действия 5%-го раствора Na_2SO_4

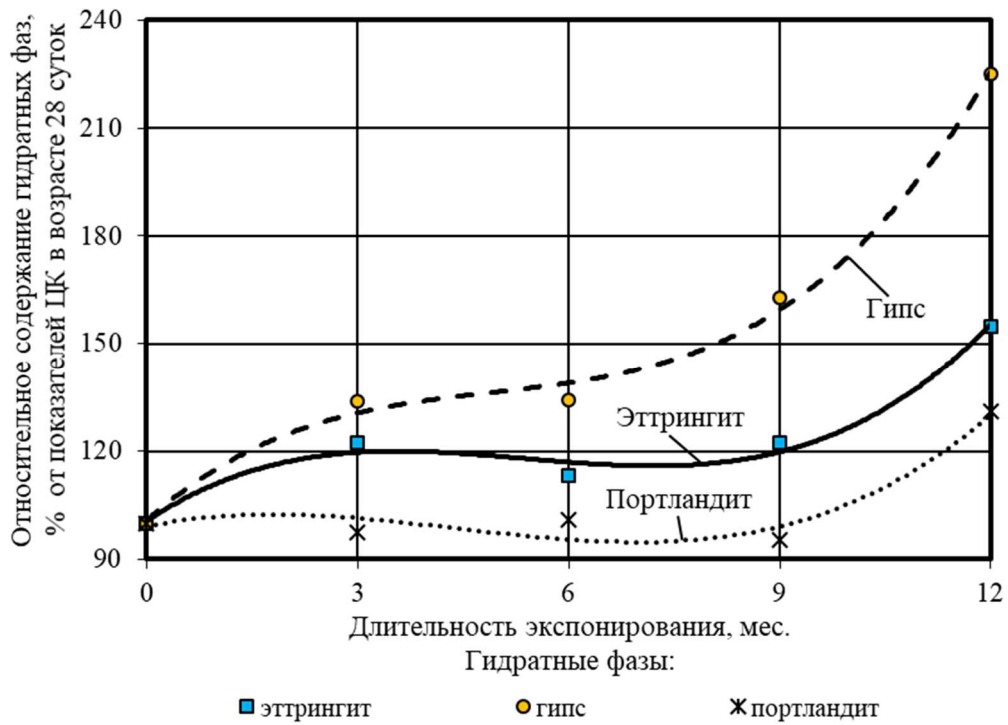


Рисунок 4.35 – Изменение относительного содержания гидратных фаз в цементном камне, модифицированном добавкой ТС(ГН+ИА), в процессе экспонирования в условиях действия 5%-го раствора Na_2SO_4

Таблица 4.17 – Изменение фазового состава цементного камня под действием сульфатных сред (5%-й раствор Na_2SO_4)

Состав вяжущего	Гидратная фаза	Относительное содержание гидратных фаз, % от показателей ЦК в возрасте 28 суток, с учетом длительности экспонирования в 5%-м растворе Na_2SO_4 (мес.)				
		0	3	6	9	12
Цемент (100 %)	гипс	100	159	262	254	421
	этtringит	100	124	154	133	206
	портландит	100	128	132	147	181
Цемент (80 %) + ТГН (20 %)	гипс	100	189	174	219	357
	этtringит	100	209	170	238	315
	портландит	100	156	156	143	194
Цемент (80 %) + ДЕ (20 %)	гипс	100	104	142	89	157
	этtringит	100	84	82	93	131
	портландит	100	83	92	77	107
Цемент (80 %) + ТС(ГН+ИА) (20 %)	гипс	100	134	134	163	225
	этtringит	100	122	113	122	155
	портландит	100	98	101	95	131

Установлено, что смешанное цементное вяжущее с добавками на основе глинистых и карбонатных пород, согласно классификации ГОСТ Р 56687-2015 [171], является умеренно сульфатостойким – относительная деформация образ-

цов от действия сульфатов натрия не превышает 0,1 % при длительности экспонирования шесть месяцев. Введение 20 % ДЕ от массы портландцемента позволяет получить смешанное цементное вяжущее, устойчивое к воздействию сульфатных сред. Наибольшие относительные деформации зафиксированы у образцов, содержащих 20 % ТС(ГН+ИА), наименьшие – для образцов, содержащих 20 % ДЕ (от массы цемента).

Анализ кривых сорбции цементных бетонов (рисунки 4.23 – 4.26), модифицированных разработанными добавками, показал, что наибольшее (0,85 %) изменение массы образцов в условиях действия сульфатных сред (через 12 месяцев экспонирования) зафиксировано для состава с добавкой ДЕ, наименьшее (0,62 %) – с комплексной добавкой ТС(НГ+ИА). Для всех исследуемых составов кинетика набора массы образцов в дистиллированной воде превышает аналогичные показатели для образцов, экспонированных в 5%-м растворе Na_2SO_4 . Данный эффект объясняется частичной коагуляцией порового пространства гипсом и эттрингитом в ходе протекания химической реакции между гидроксидом и гидроалюминатом кальция цементного камня с сульфат-ионами [214], что подтверждается и результатами исследования фазового состава цементного камня (таблица 4.17).

Коэффициент стойкости исследуемых мелкозернистых бетонов к действию сульфатных сред определялся как отношение предела прочности при сжатии образцов, экспонированных в 5%-м растворе Na_2SO_4 (R_2), к аналогичному показателю после воздействия дистиллированной воды (R_1):

$$K_c = \frac{R_2}{R_1}. \quad (4.4)$$

Установлено, что через 12 месяцев экспонирования в сульфатной среде коэффициент стойкости контрольного немодифицированного бетона составляет 0,91 отн. ед. При этом K_c модифицированных составов варьируется в интервале от 0,91 до 0,95, что свидетельствует об отсутствии негативного влияния предлагаемых добавок на сульфатостойкость цементных бетонов.

По результатам РФА цементного камня модифицированных составов, экспонированных в 5%-м растворе Na_2SO_4 более шести месяцев, выявлена значительная интенсификация процесса образования в его структуре этtringита и гипса. Особенно интенсивно процесс протекает в составах, модифицированных ТГН и ТС(ГН+ИА), что, очевидно, можно объяснить пуццолановой активностью данных добавок. Для контрольного состава выявлено наиболее активное образование гипса; при этом процесс экспонирования в сульфатной среде сопровождается также повышением концентрации этtringита и портландита.

Анализ изменения гидратных фаз цементного камня в ходе воздействия сульфатных сред (рисунки 4.32 – 4.35) позволил установить различия в ходе образования продуктов коррозии. В составах, модифицированных добавками, обладающими пуццолановой активностью (ТГН и ТС(ГН+ИА)), наблюдается образование гипса с переходом в этtringит (сульфоалюминатная коррозия). В составе, содержащем добавку ДЕ, а также в контрольном бездобавочном составе коррозионные процессы протекают с преобладающим образованием гипса (гипсовая коррозия) [28, 210]. Данное различие в протекающих процессах коррозии объясняется большим содержанием алюминатных фаз в цементном камне, содержащем добавки на основе глинистых пород, что вызывает более интенсивное образование этtringита к трем месяцам экспонирования. Вследствие того, что объём образующегося гидросульфоалюмината кальция значительно превосходит объём образующегося гипса, происходит более интенсивная кольматация порового пространства цементного камня, непосредственно контактирующего с агрессивной средой. Далее происходит замедление проникновения агрессивной среды вглубь цементного камня, приводящее к снижению концентрации Na_2SO_4 в жидкой фазе, что, в свою очередь, стимулирует дальнейшее образование этtringита. В цементном камне на основе портландцемента без минеральных добавок и смешанного цементного вяжущего с добавкой ДЕ взаимодействие аниона сульфата SO_4^{2-} с катионом извести Ca^{2+} приводит к образованию сульфата кальция, кристаллизующегося в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данный процесс возможен при достаточно высокой концентрации Na_2SO_4 в жидкой фазе. Происходящее снижение концентрации сульфата натрия как за счёт химической реакции (4.2),

так и за счёт кольматации порового пространства цементного камня, приводит к более позднему образованию этtringита (около шести месяцев). Описанные коррозионные процессы также согласуются с результатами изменения массы образцов (рисунки 4.23 – 4.26).

На основании проведённых исследований установлено, что минеральные добавки на основе термоактивированной Никитской глины и термоактивированной смеси Никитской глины и Атемарского известняка, вводимые в количестве 20 % от массы вяжущего, не снижают сульфатостойкость смешанного цементного вяжущего по сравнению с составами без минеральных добавок. При этом смешанное цементное вяжущее с данными добавками, согласно классификации ГОСТ Р 56687-2015 [171], является умеренно сульфатостойким.

4.5 Определение оптимального содержания добавок на основе термоактивированных глин и термоактивированных смесей глин и карбонатных пород в составе смешанного цементного вяжущего

Исследование влияния доли активных минеральных добавок на активность смешанного цементного вяжущего проводилось на уровнях от 10 до 50 % от массы вяжущего. В качестве активных минеральных добавок были использованы: термоактивированная Никитская глина и термоактивированная смесь Никитской глины и Атемарского известняка. Водовязущее отношение принималось равным 0,42 для всех составов. Результаты исследования представлены в таблице 4.18 и на рисунке 4.36.

Таблица 4.18 – Влияние доли вводимых минеральных добавок на активность (МПа) смешанного цементного вяжущего

Вид минеральной добавки	Доля вводимой добавки, % от массы вяжущего					
	0	10	20	30	40	50
ТГН	51,95	55,17	47,26	40,45	33,22	25,88
ТС(ГН+ИА)	51,95	54,51	48,36	40,86	34,79	22,45

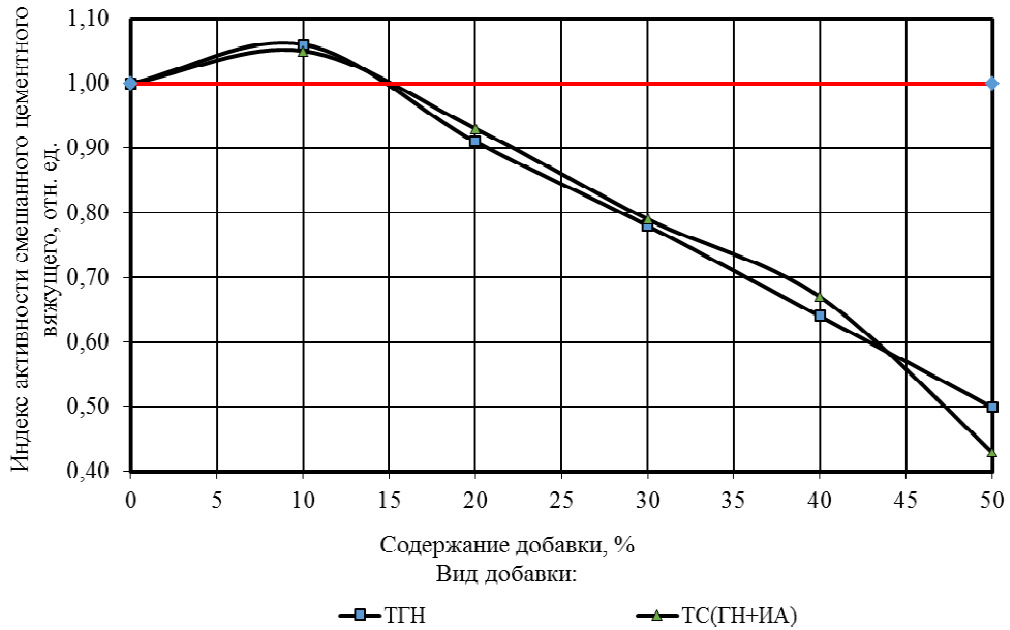


Рисунок 4.36 – Влияние содержания исследуемых добавок на индекс активности смешанного цементного вяжущего

Установлено, что наибольшей активностью обладает смешанное цементное вяжущее, содержащее 10 % минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) от массы вяжущего. Оптимальное содержание исследуемых минеральных добавок в составе смешанного цементного вяжущего, обеспечивающее активность вяжущего на уровне бездобавочного портландцемента, составляет 5÷15 % от массы портландцемента. Превышение указанной концентрации приводит к падению активности смешанного цементного вяжущего ниже активности бездобавочного состава. Стоит отметить, что относительное падение активности модифицированного вяжущего не превышает величины замены вяжущего исследуемыми добавками вплоть до 40 %.

4.6 Выводы по главе 4

1. Минералогический состав известняка Атемарского месторождения представлен преимущественно кальцитом с незначительными включениями кварца. Карбонатная порода Ельниковского месторождения является доломитом известковым и представлена минералами доломита и кальцита практически в равной пропорции.

2. На основе термического анализа (ТГ, ДТГ и ДТА) установлено, что совместный обжиг Никитской глины и карбонатных пород (Ельниковского доломита и Атемарского известняка) в диапазоне температур $700\div 770$ °С позволяет получить качественно новый термоактивированный материал, обладающий не только пуццолановыми, но и скрыто гидравлическими свойствами за счет разложения карбоната кальция (CaCO_3) с образованием оксида кальция (CaO).

3. Выявлена интенсификация процессов гидратации портландцемента в присутствии в цементной системе минеральных добавок ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА), что обусловлено как наличием реакционноспособных минералов каолинита и иллита в фазовом составе Никитской глины, так и способностью минералов Ельниковского доломита выступать в качестве центров кристаллизации новообразований. Установлено, что минеральные добавки на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород способствуют снижению портландита и высокоосновных гидросиликатов кальция (на $25\div 27$ и $6\div 41$ % соответственно), а также повышению в $2,4\div 2,6$ раз содержания низкоосновных гидросиликатов кальция в фазовом составе цементного камня.

4. Изучено влияние поликарбоксилатного суперпластификатора и минеральных добавок на основе термоактивированных полиминеральных глин и карбонатных пород на кинетику ранних стадий твердения цементных систем, реотехнологические характеристики цементного теста и фазовый состав модифицированного цементного камня. Выявлено повышение загущающей способности и соответствующее снижение реотехнологического показателя пластифицированных цементных систем в ряду минеральных добавок $\text{ДЕ} \rightarrow \text{ИА} \rightarrow \text{ТГН} \rightarrow \text{ТС(ГН+ИА)}$. Наибольший прирост диаметра расплыва цементно-минеральных систем достигается при увеличении дозировок суперпластификатора Melflux 5581 F с 0 до $0,5\div 1$ % от массы твердой фазы.

5. Установлено, что для обеспечения прочностных показателей модифицированного камня не ниже бездобавочного состава дозировка активных минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) не должна превышать, соответственно, 18 и 11 % от массы вяжущего. Наибольший прирост прочности при сжатии через 28 суток твердения выявлен для цементных систем, содержащих $10\div 15$ % ТГН.

Наиболее выраженный эффект от введения минеральных добавок к 365 суткам, достигающий 11 %, выявлен для цементного камня, содержащего 5÷10 % термоактивированной Никитской глины.

6. Установлено, что смешанное цементное вяжущее с добавками ТГН и ТС(ГН+ИА), согласно классификации ГОСТ Р 56687-2015, является умеренно сульфатостойким.

7. Выявлено оптимальное содержание исследуемых минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) в составе смешанного цементного вяжущего, обеспечивающее активность вяжущего на уровне бездобавочного портландцемента, составляющее 5÷15 % от массы.

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТЫХ И КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

5.1 Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетонные смеси, модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА), и бетоны на их основе

На основе результатов, представленных в главах 3 и 4 диссертации, разработаны составы самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей, модифицированных минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород Республики Мордовия. В качестве исходных компонентов мелкозернистых бетонных смесей использовались: портландцемент Ц1 (ЦЕМ I 42,5Б производства АО «Мордовцемент») с активностью $R_{ц}=39$ МПа; песок Болотниковского месторождения Республики Мордовия с модулем крупности $M_{кр}=1,8$; суперпластификатор Melflux 5581 F; разработанные минеральные добавки ТГН и ТС(ГН+ИА). Расчет составов самоуплотняющихся бетонных смесей осуществлялся с учетом требований разделов 9 и 12 Рекомендаций по подбору составов бетонных смесей для тяжелых и мелкозернистых бетонов [215]. Составы исследуемых мелкозернистых бетонных смесей приведены в таблице 5.1.

Расход цемента для мелкозернистых бетонных смесей (составы 2, 3, 5, 6, 7, 8 таблицы 5.1), модифицированных предлагаемыми минеральными добавками, был принят в соответствии с рекомендациями [215] – не более 650 кг/м^3 . Доля дополнительно вводимых (по сравнению с контрольным составом № 10(К4)) минеральных добавок в зависимости от массы вяжущего (Ц+МД) составляла 10, 15 и 20 %; дозировка пластифицирующей добавки Melflux 5581 F – 1 % от массы вяжущего. С учетом доли вводимой добавки и расхода вяжущего мелкозернистые бетонные смеси делились на три группы:

- группа 1 (составы № 1 – 3) – Ц+МД= 720 кг/м^3 (10 % МД от массы вяжущего для составов 2 и 3);

- группа 2 (составы № 4 – 6) – Ц+МД=760 кг/м³ (15 % МД от массы вяжущего для составов 5 и 6);
- группа 3 (составы № 7 – 9) – Ц+МД=810 кг/м³ (20 % МД от массы вяжущего для составов 8 и 9).

Таблица 5.1 – Составы мелкозернистых бетонных смесей

№ состава	№ группы	Компоненты бетонной смеси, кг/м ³					
		Цемент	ТГН	ТС(ГН+ИА)	Melflux 5581 F	Песок	Вода
1(К1)	1	720	0	0	7,2	1478	210
2		648	72	0	7,2	1466	210
3		648	0	72	7,2	1468	210
4(К2)	2	760	0	0	7,6	1417	220
5		646	114	0	7,6	1399	220
6		646	0	114	7,6	1401	220
7(К3)	3	810	0	0	8,1	1348	220
8		648	162	0	8,1	1321	220
9		648	0	162	8,1	1326	220
10(К4)	–	650	0	0	6,5	1538	210

Для проведения сравнительной оценки исследуемых характеристик в принятых группах бетонных смесей в качестве контрольных были выбраны пластифицированные составы (1 % СП Melflux 5581 F от массы вяжущего) без минеральных добавок – № 1(К1), № 4(К2), № 7(К3), а также бездобавочный состав № 10(К4) с расходом цемента 650 кг/м³ (таблица 5.1). Песчано-вяжущее отношение (П/(Ц+МД)) для вышеуказанных групп № 1, 2 и 3 составов составляет, соответственно: 2,04÷2,05; 1,84÷1,86 и 1,66÷1,70 отн. ед.

Экспериментальные значения реологических показателей исследуемых бетонных смесей представлены в таблице 5.2. Установлено, что подвижность модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА) мелкозернистых бетонных смесей при расплыве из конуса Хегерманна (РКХ) составляет 220÷280 мм, осадка стандартного конуса (ОК) – 26÷28 см, что соответствует марке по подвижности П5 согласно ГОСТ 7473-2010 [158]. Немодифицированные бетонные смеси (№ 1(К1), № 4(К2), № 7(К3) и № 10(К4)) также соответствуют марке по осадке конуса П5 (ОК>20 см).

Оценка распыла конуса (РК) осуществлялась по модельным значениям, рассчитанным при использовании полиномиального уравнения:

$$PK = 0,56 \cdot OK^2 - 21,3 \cdot OK + 237,7, \quad (5.1)$$

полученного из анализа корреляционной зависимости между РК и ОК (рисунок 5.1). Представленная зависимость с достаточно высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0,974$) описывает связь между показателями удобоукладываемости. Числовые значения, используемые при расчете коэффициентов линейной модели (5.1), приведены в работах [166, 216].

Таблица 5.2 – Удобоукладываемость мелкозернистых бетонных смесей

№ состава	В/(Ц+МД) отн. ед.	Удобоукладываемость бетонной смеси			
		Осадка стандартного конуса (марка смеси по осадке конуса), см	Распыл из конуса Хегерманна, мм	Модельные значения распыла конуса (марка смеси по распылу конуса), см	
				по (5.1)	(по 5.2)
1(К1)	0,29	27 (П5)	240	69 (РК2)	59 (РК1)
2	0,29	26 (П5)	230	61 (РК1)	56 (РК1)
3	0,29	26 (П5)	220	61 (РК1)	52 (–)
4(К2)	0,29	28 (П5)	290	78 (РК3)	77 (РК3)
5	0,29	28 (П5)	280	78 (РК3)	74 (РК2)
6	0,29	28 (П5)	270	78 (РК3)	70 (РК2)
7(К3)	0,27	28 (П5)	290	78 (РК3)	77 (РК3)
8	0,27	28 (П5)	280	78 (РК3)	74 (РК2)
9	0,27	28 (П5)	270	78 (РК3)	70 (РК2)
10(К4)	0,32	23 (П5)	180	43 (–)	38 (–)

Из анализа корреляционной зависимости (рисунок 5.2), построенной согласно данным, представленным в работе [216], между распылом из стандартного конуса (ГОСТ 7473-2010) и конуса Хегерманна (РКХ) наблюдается зависимость линейного вида ($R^2 = 0,974$):

$$PK = 0,36 \times PKX - 27,23. \quad (5.2)$$

Рассчитанные модельные значения распыла конуса по зависимостям (5.1) и (5.2), а также марки бетонных смесей по удобоукладываемости представлены в таблице 5.2. Установлено, что при использовании математической модели (5.1), согласно классификации, приведенной в ГОСТ Р 59714-2021 [165], бетон-

ные смеси составов № 1–9 являются самоуплотняющимися. Удобоукладываемость бетонной смеси с расходом вяжущего 650 кг/м^3 и $\Pi/(\text{Ц}+\text{МД})=2,37$ (состав № 10(K4)) соответствует марке по расплыву конуса РЗ согласно ГОСТ 7473-2010 [158].

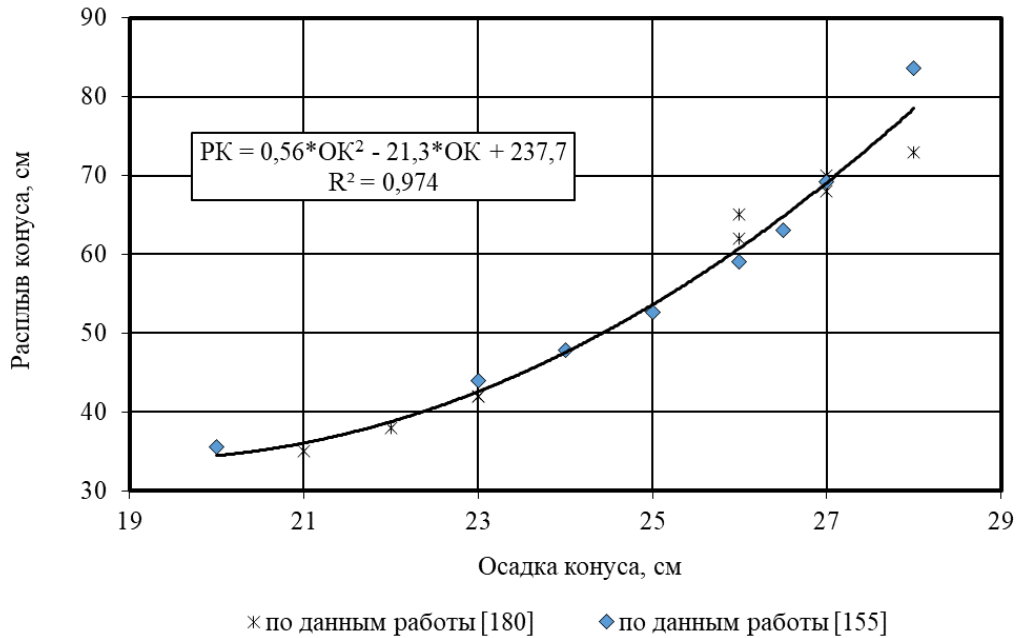


Рисунок 5.1 – Корреляционные зависимости между показателями удобоукладываемости (расплав и осадка конуса) бетонных смесей

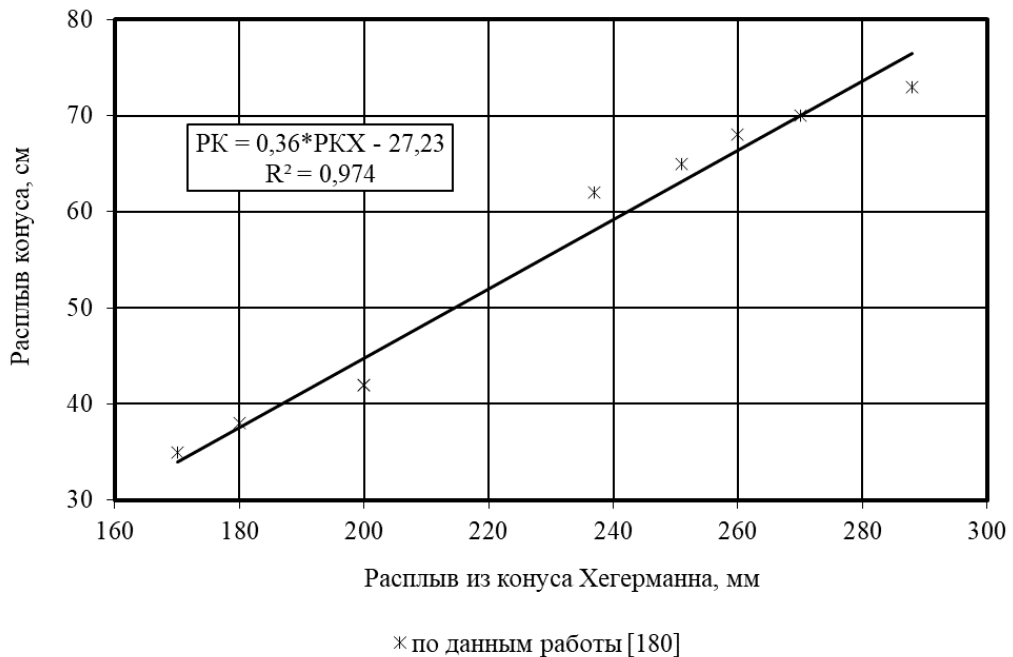


Рисунок 5.2 – Корреляционные зависимости между показателями удобоукладываемости (расплав из конуса Хеггерманна и осадка конуса) бетонных смесей

Оценка подвижности бетонных смесей через расплыв из конуса Хегерманна (уравнение (5.2)) показала несколько более низкие (на $2\div 15\%$) модельные значения по сравнению с рассчитываемыми по осадке конуса (5.1). При этом удобоукладываемость, определяемая по вышеуказанной зависимости для всех исследуемых составов, кроме № 3 и № 10(К4), соответствует самоуплотняющимся бетонным смесям. Марка по расплыву конуса для составов № 3 и № 10(К4) при ее оценке по расплыву из конуса Хегерманна снизилась, соответственно, до P4 и P2.

Физико-механические показатели мелкозернистых бетонов определялись на образцах-кубах с размером грани 100 мм и образцах-балочках $40\times 40\times 160$ мм. Кинетика набора прочности при сжатии и изгибе исследуемых бетонов представлена на рисунках 5.3 – 5.5. Зафиксированы следующие темпы набора прочности мелкозернистых бетонов при сжатии в возрасте, соответственно, 1 и 7 суток – $34\div 45\%$ и $82\div 92\%$ от проектной прочности. При этом кинетика набора прочности мелкозернистых бетонов, модифицированных разработанными минеральными добавками, превышающая или близкая к контрольным составам исследуемых групп, зафиксирована только в группах 1 и 2, содержащих МД, вводимые в количестве 10 и 15 % от массы вяжущего соответственно. Увеличение расхода МД до 20 % от массы вяжущего (группа 3 – составы 8 и 9) приводит к падению прочностных показателей бетона при сжатии по сравнению с контрольным составом № 7(К3), достигающему $12\div 20\%$.

В проектном возрасте для модифицированных минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород мелкозернистых бетонов зафиксированы прочностные показатели, находящиеся на уровне – $8,2\div 9,5$ МПа для предела прочности на растяжение при изгибе и $59,2\div 72,1$ МПа для предела прочности при сжатии (таблица 5.3). Увеличение расхода смешанного вяжущего до $720\div 760$ кг/м³ за счет дополнительного введения $10\div 15\%$ минеральных добавок (по массе вяжущего) приводит к повышению предела прочности при сжатии на $33\div 46\%$ от прочности немодифицированного контрольного состава № 10(К4) с расходом цемента 650 кг/м³ (рисунок 5.6). Повышение концентрации вводимых

добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) до 20 % от массы вяжущего сопровождается снижением прочностных показателей исследуемых бетонов (составы 8 и 9). При этом по сравнению с контрольным составом № 10(К4) прирост предела прочности при сжатии для бетонов № 8 и 9 составляет, соответственно, 31 и 14 %. Для немодифицированных цементных бетонов наблюдается практически монотонное повышение прочности при сжатии при увеличении расхода вяжущего с 650 до 810 кг/м³ (рисунок 5.6).

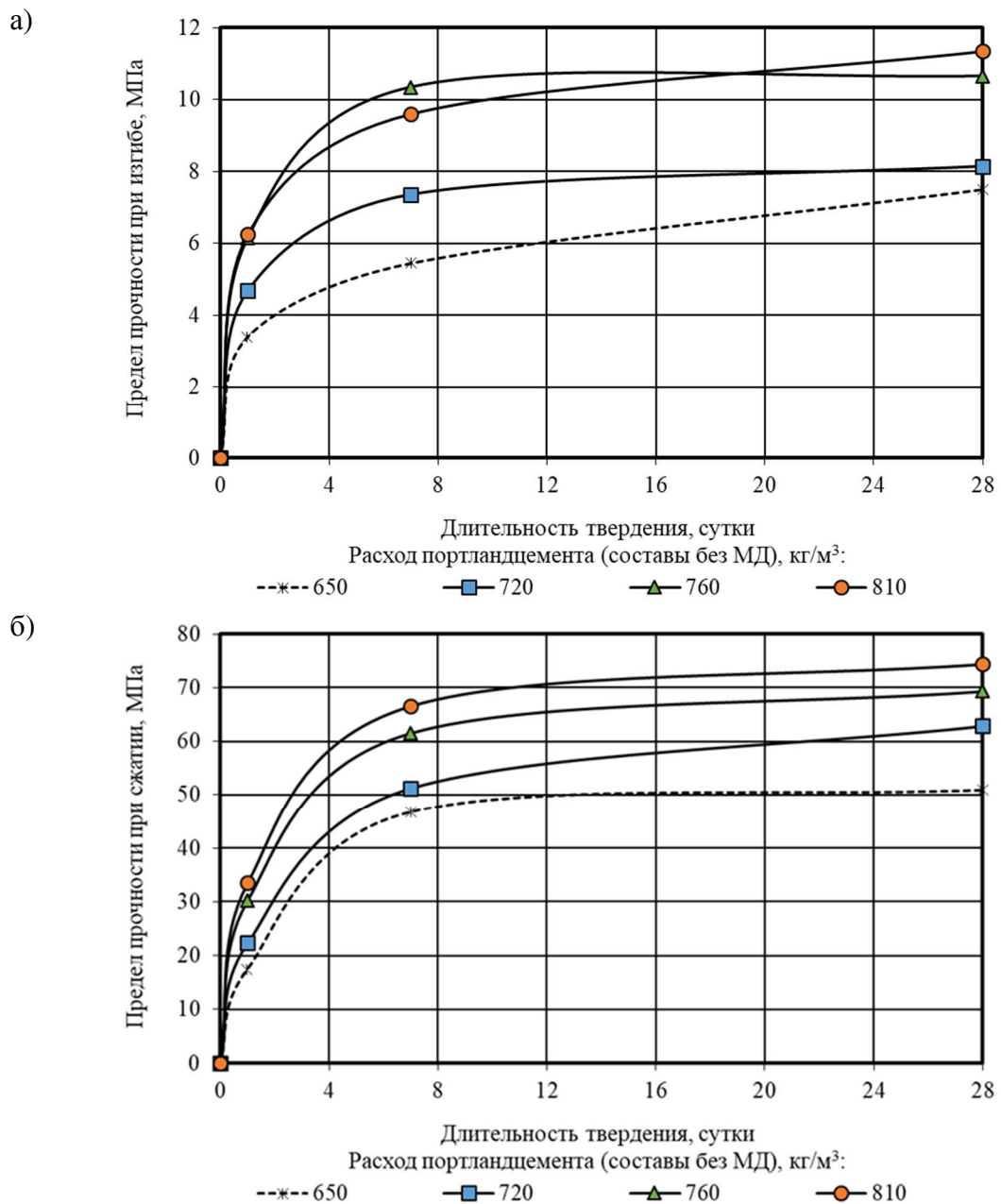


Рисунок 5.3 – Кинетика набора прочности при изгибе (а) и сжатии (б) мелкозернистых бетонов контрольных составов (10(К4), 1(К1), 4(К2), 7(К3)) без минеральных добавок с расходом цемента 650, 720, 760 и 810 кг/м³

Оптимизация модифицированных разработанными добавками мелкозернистых бетонов при выставлении требований по классу по прочности на сжатие не ниже В50 показала (рисунок 5.6), что данному уровню соответствуют составы, содержащие 9,1÷19,6 % добавки ТГН или 10,7÷16,3 % добавки ТС(ГН+ИА) от массы смешанного вяжущего. В отсутствии модифицирующих добавок класс В50 для мелкозернистых бетонных смесей обеспечивается при расходе цемента не ниже 737 кг/м³.

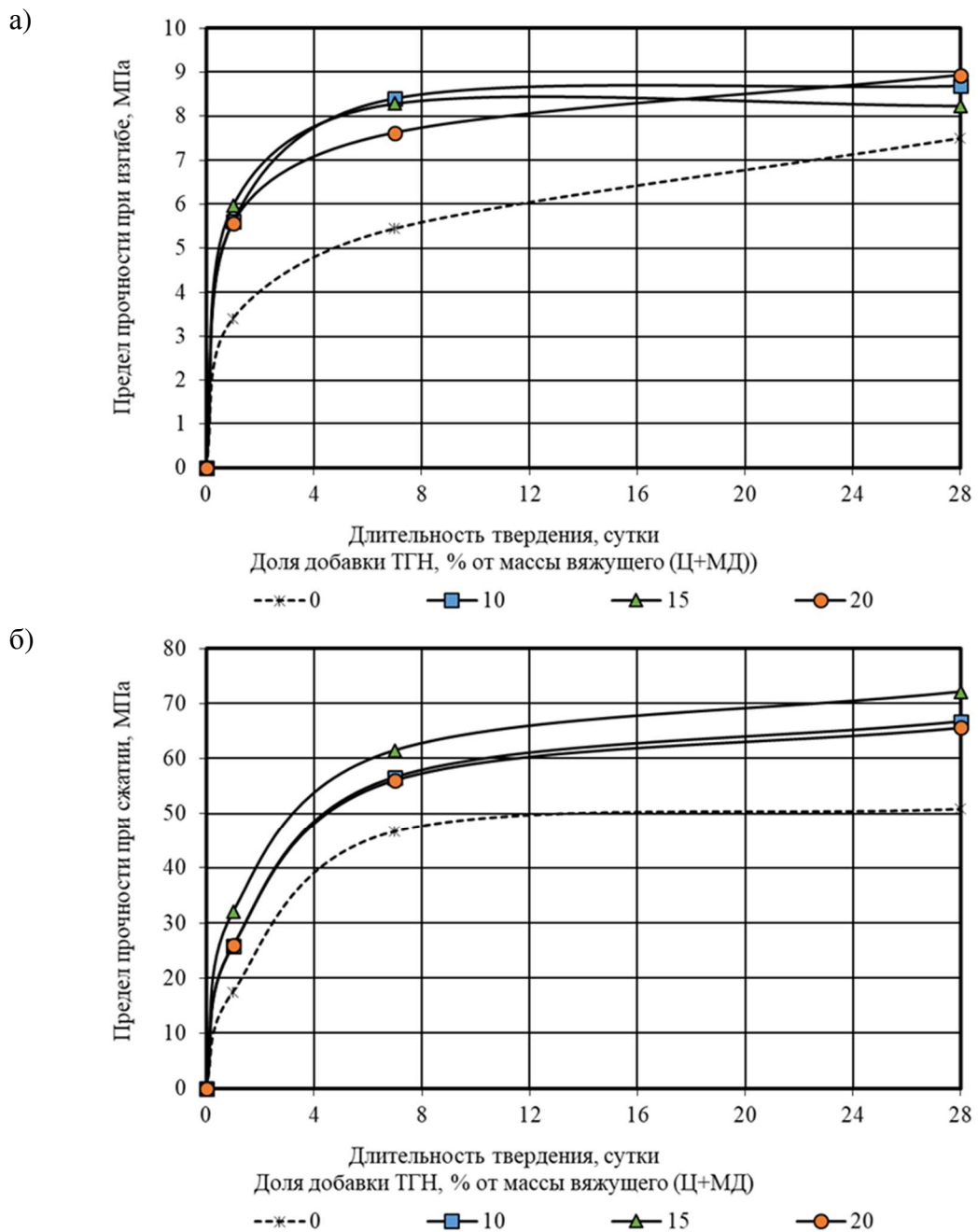


Рисунок 5.4 – Кинетика набора прочности при изгибе (а) и сжатии (б) модифицированных добавкой ТГН мелкозернистых бетонов (расход цемента 650 кг/м³)

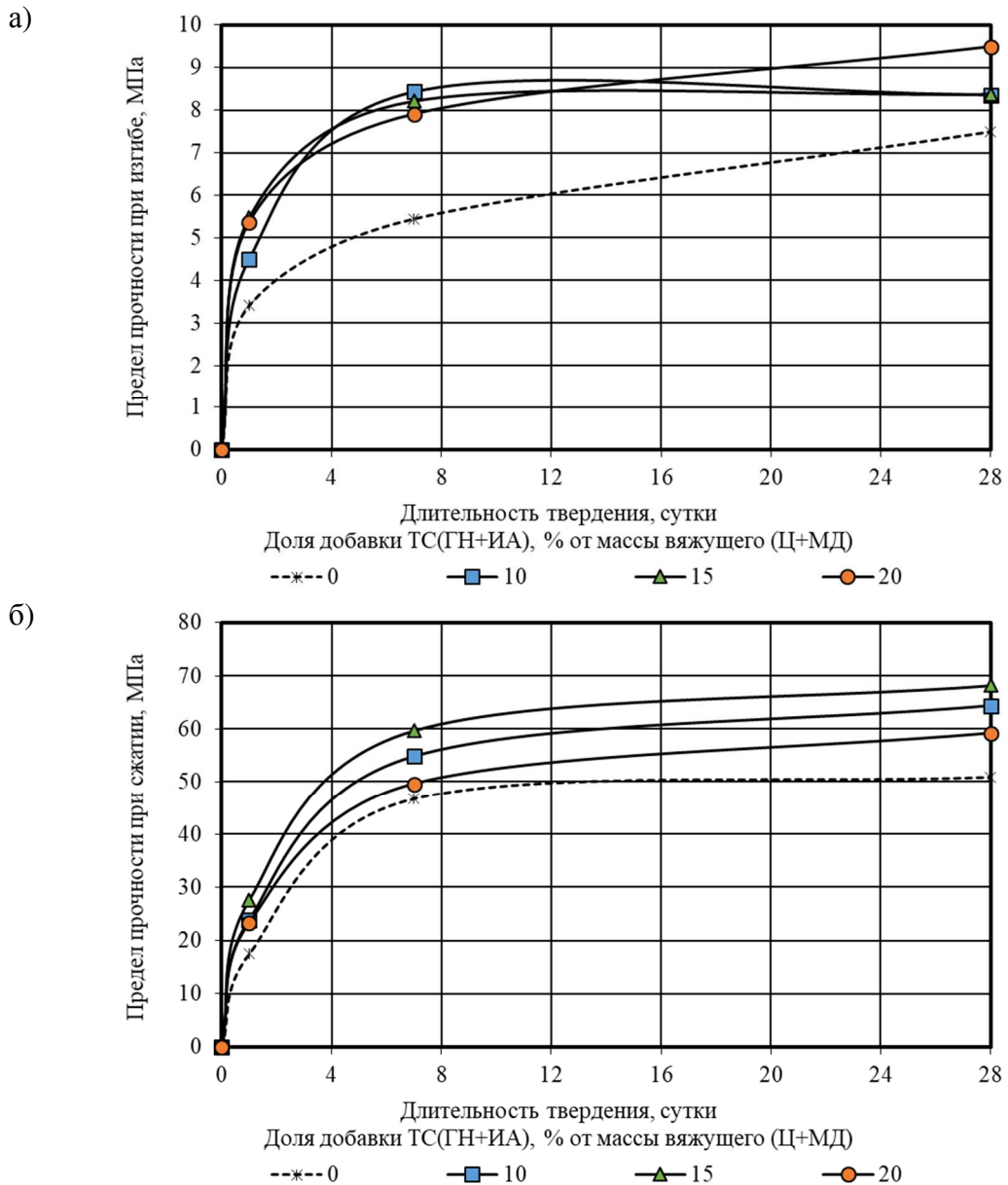


Рисунок 5.5 – Кинетика набора прочности при изгибе (а) и сжатии (б) модифицированных добавкой ТС(ГН+ИА) мелкозернистых бетонов

Анализ графиков изменения предельной сжимаемости и модуля упругости при сжатии показал (рисунки 5.7, 5.8), что увеличение доли МД до 15 % от массы смешанного вяжущего приводит к повышению вышеуказанных показателей на, соответственно, $8,3 \div 9,8$ и $34,7 \div 41,3$ % по сравнению с контрольным составом № 10(К4). Использование МД в концентрации 10 и 15 % от массы вяжущего позволило получить бетоны с модулем упругости при сжатии и предельной сжимаемостью, не уступающие контрольным составам (при одинаковом расходе вяжущего), что свидетельствует об эффективности разработанных добавок. Введение в состав цементных бетонов 20 % МД от массы смешанного вяжущего во всех случаях приводит к снижению прочностных и деформативных показателей.

Таблица 5.3 – Физико-механические характеристики мелкозернистых бетонов (таблица 5.1), модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА), в возрасте 28 суток

№ состава	ρ , кг/м ³	$R_{сж}$, МПа	$R_{изг}$, МПа	$E_{сж}$, МПа	ε , мм/м	Доля ранней прочности при сжатии, %, в возрасте	
						1 сут.	7 сут.
1(К1)	2299	62,8	8,2	30962	2,20	35,5	81,5
2	2298	66,7	8,7	33172	2,22	38,6	84,8
3	2293	64,4	8,4	34241	2,22	37,1	85,1
4(К2)	2321	69,3	10,6	36384	2,25	43,7	88,8
5	2282	72,1	8,2	34163	2,29	44,3	85,2
6	2271	68,2	8,5	32268	2,25	40,4	87,5
7(К3)	2327	74,3	11,4	37162	2,27	45,1	89,5
8	2280	65,6	8,9	35491	2,22	39,5	85,4
9	2264	59,2	9,5	30954	2,13	39,3	83,8
10(К4)	2248	50,9	7,5	26215	2,08	34,4	91,8

Обозначения: ρ – плотность; $R_{сж}$ – предел прочности при сжатии; $R_{изг}$ – предел прочности на растяжение при изгибе; $E_{сж}$ – модуль упругости при сжатии; ε – предельная сжимаемость.

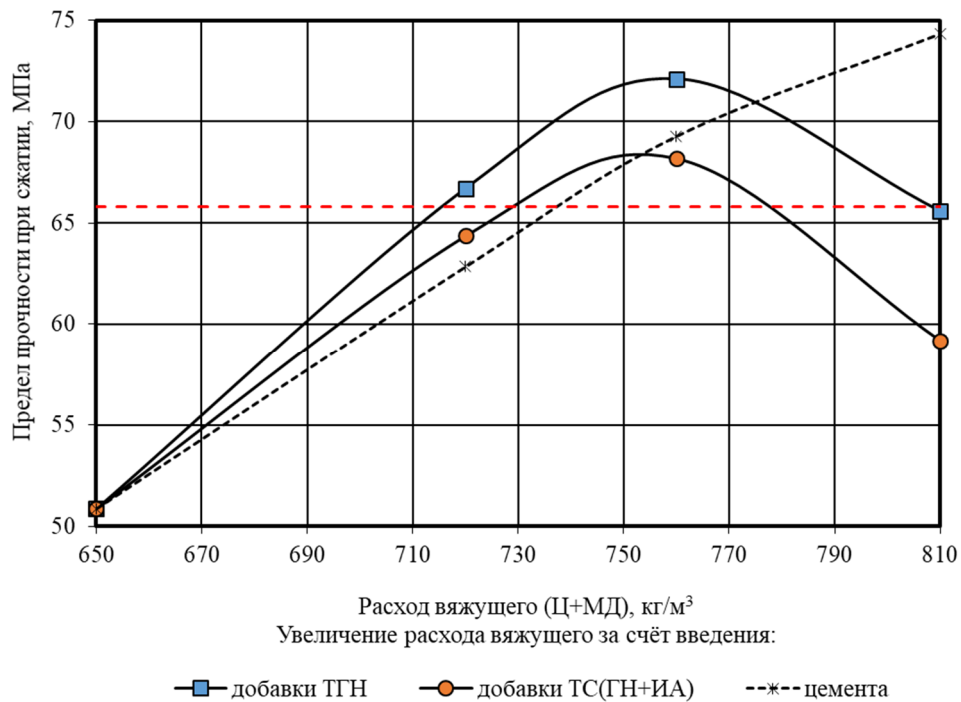


Рисунок 5.6 – Влияние расхода смешанного вяжущего на изменение предела прочности при сжатии самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов, модифицированных МД на основе глинистых и карбонатных пород (красной линией показан уровень предела прочности при сжатии для бетонов класса В50)

На основе результатов экспериментальных исследований установлено, что плотность исследуемых бетонов в равновесном влажностном состоянии варьируется в достаточно узком интервале – от 2248 до 2327 кг/м³. Увеличение расхода смешанного вяжущего более 650 кг/м³ как за счет введения разработанных добавок, так и за счет содержания цемента приводит к повышению плотности мелкозернистых бетонов, не превышающему 0,7÷3,5 % (таблица 5.3). Наибольшие значения плотности в рассматриваемых группах имеют мелкозернистые бетоны контрольных составов 7(К3), 4(К2) и 1(К1) – соответственно 2327, 2321 и 2299 кг/м³. Плотность составов 2 и 3 с расходом вяжущего 720 кг/м³ близка к аналогичному показателю контрольного бетона данной группы (1(К1)). Уменьшение значений плотности внутри исследуемых групп 2 и 3 по отношению к контрольным составам 4(К2) и 7(К3) обусловлено, в первую очередь, более низкой по сравнению с портландцементом истинной плотностью применяемых минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА).

Для выявления влияния на исследуемые характеристики вида МД, а также В/(Ц+МД), П/(Ц+МД) и МД/(Ц+МД) отношений, были определены коэффициенты полиномиальных уравнений для:

- плотности в НВУ (28 суток) –

$$\begin{aligned} \rho_{\text{НВУ.28 (ТГН)}} = 2289,9 - 36,3 \cdot x_1 + 4,7 \cdot x_2 - 15,2 \cdot x_3 - \\ - 16,5 \cdot x_1 \cdot x_2 - 43,2 \cdot x_1 \cdot x_3 + 52,7 \cdot x_2 \cdot x_3; \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{НВУ.28 (ТС(ГН+ИА))}} = 2284,4 - 37,1 \cdot x_1 + 8,3 \cdot x_2 - 20,7 \cdot x_3 - \\ - 16,5 \cdot x_1 \cdot x_2 - 44,0 \cdot x_1 \cdot x_3 + 56,3 \cdot x_2 \cdot x_3; \end{aligned} \quad (5.4)$$

- предела прочности при сжатии в проектном возрасте –

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{сж.28(ТГН)}} = 68,9 + 7,3 \cdot x_1 - 9,9 \cdot x_2 + 4,7 \cdot x_3 - \\ - 1,0 \cdot x_1 \cdot x_2 + 7,2 \cdot x_1 \cdot x_3 + 2,4 \cdot x_2 \cdot x_3, \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{сж.28 (ТС(ГН+ИА))}} = 66,7 + 7,8 \cdot x_1 - 9,5 \cdot x_2 + 2,5 \cdot x_3 - \\ - 1,0 \cdot x_1 \cdot x_2 + 7,8 \cdot x_1 \cdot x_3 + 2,8 \cdot x_2 \cdot x_3, \end{aligned} \quad (5.6)$$

где x_1 – В/(Ц+МД) отношение; x_2 – П/(Ц+МД) отношение; x_3 – МД/(Ц+МД).

Графические зависимости, отражающие изменение плотности и предела прочности при сжатии модифицированных цементных бетонов в зависимости от

доли вводимых минеральных добавок, $V/(Ц+МД)$ и $П/(Ц+МД)$ отношений представлены, соответственно, на рисунках 5.9, 5.10.

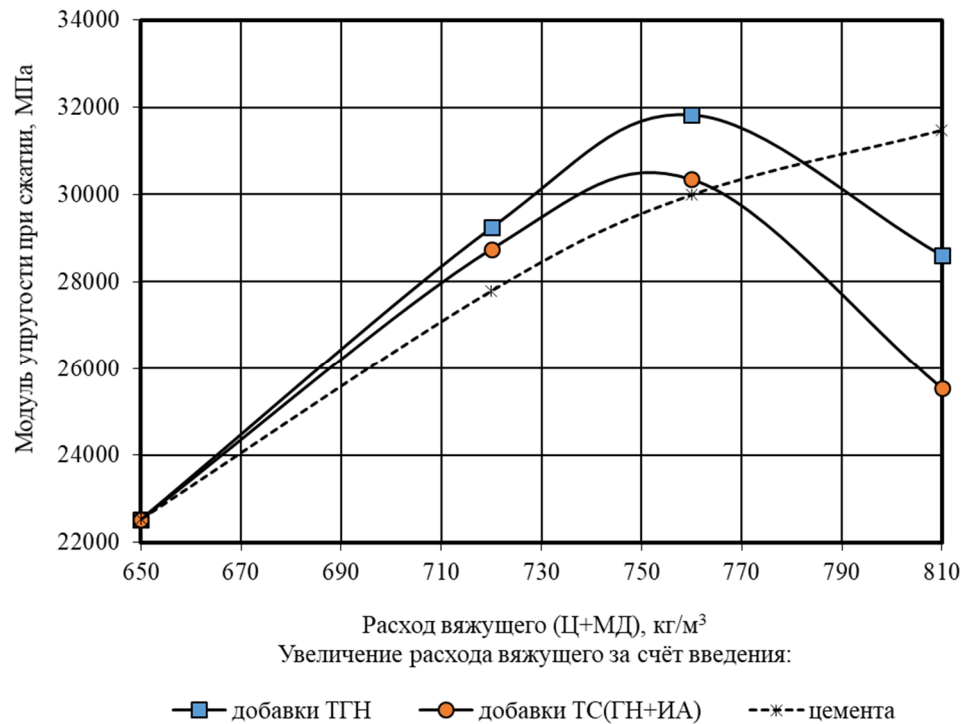


Рисунок 5.7 – Влияние расхода смешанного вяжущего на изменение модуля упругости при сжатии самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов, модифицированных МД на основе глинистых и карбонатных пород

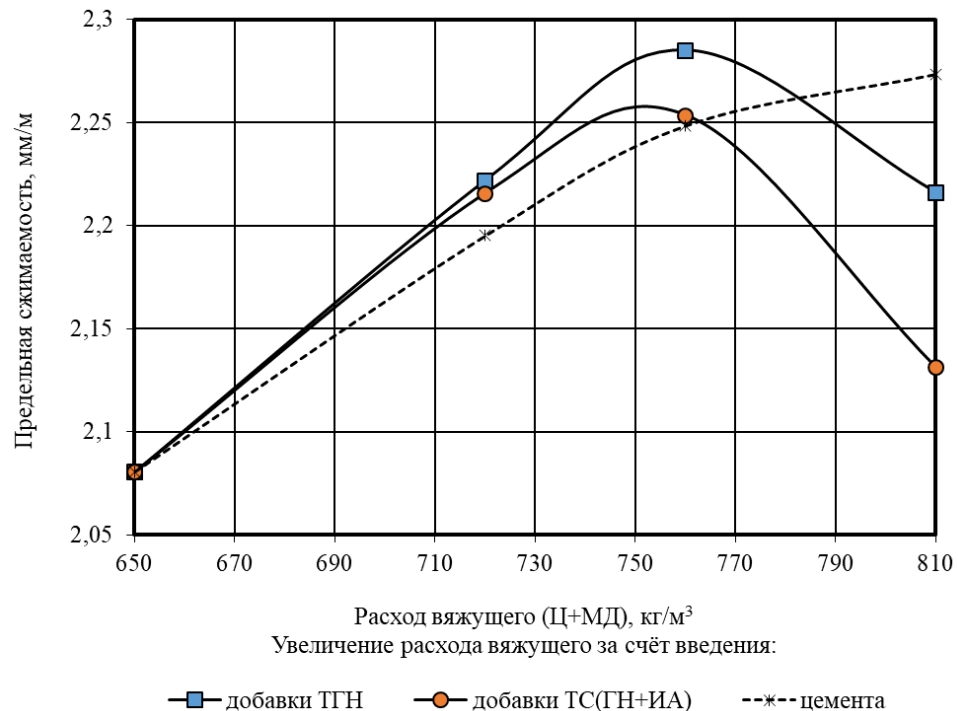
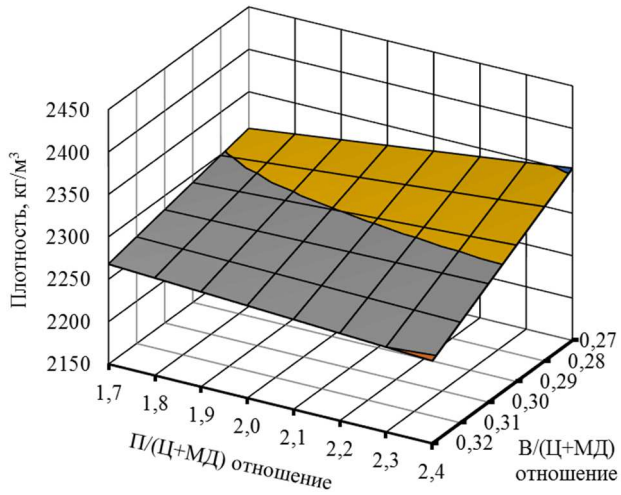


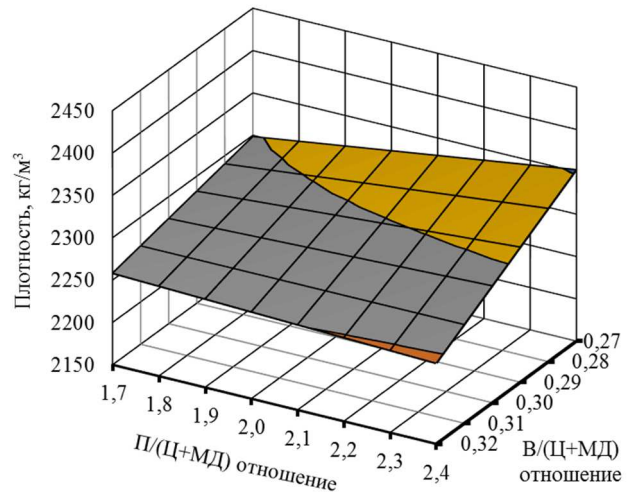
Рисунок 5.8 – Влияние расхода смешанного вяжущего на изменение предельной сжимаемости при сжатии самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов, модифицированных МД на основе глинистых и карбонатных пород

а)



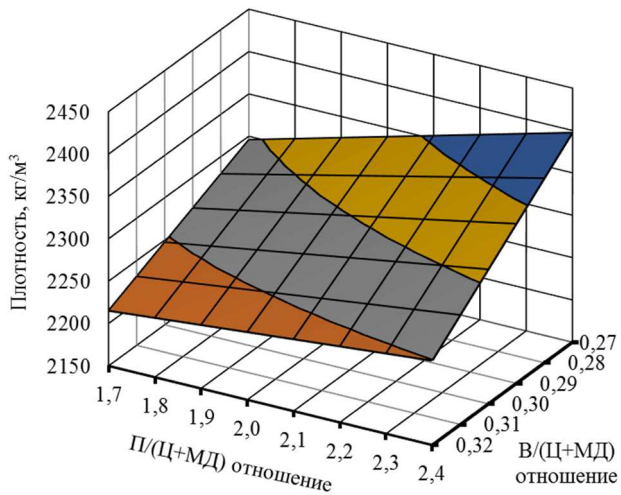
добавка ТГН, МД/(Ц+МД)=10%

б)



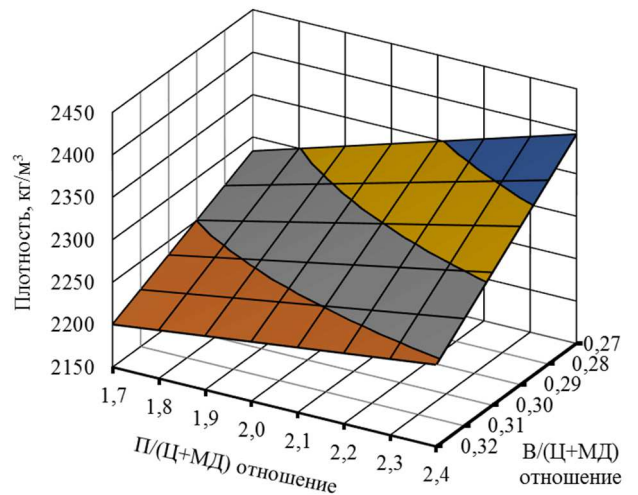
добавка ТС(ГН+ИА), МД/(Ц+МД)=10%

в)



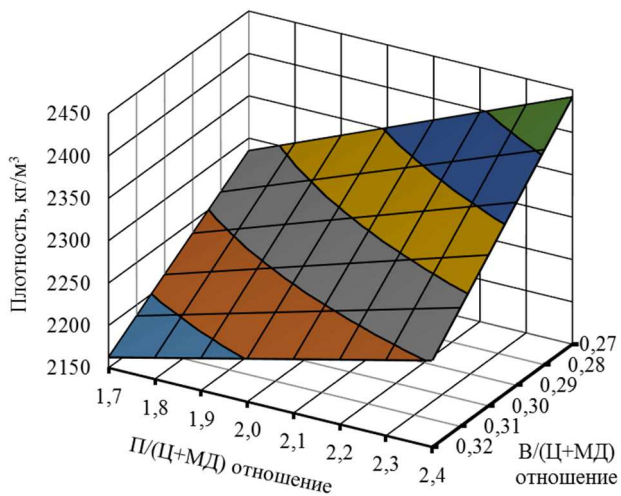
добавка ТГН, МД/(Ц+МД)=15%

г)



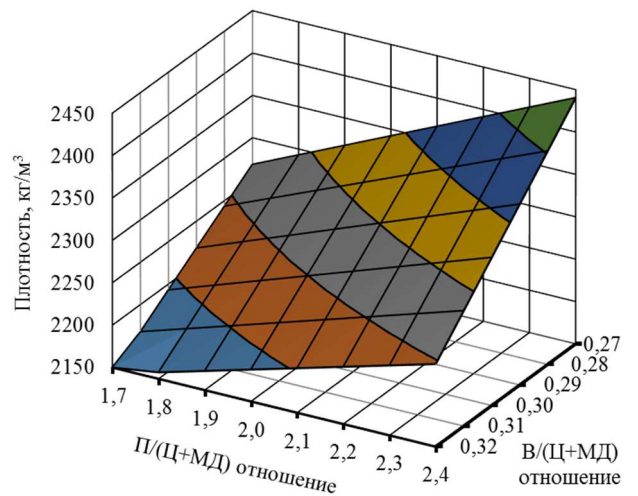
добавка ТС(ГН+ИА), МД/(Ц+МД)=15%

д)



добавка ТГН, МД/(Ц+МД)=20%

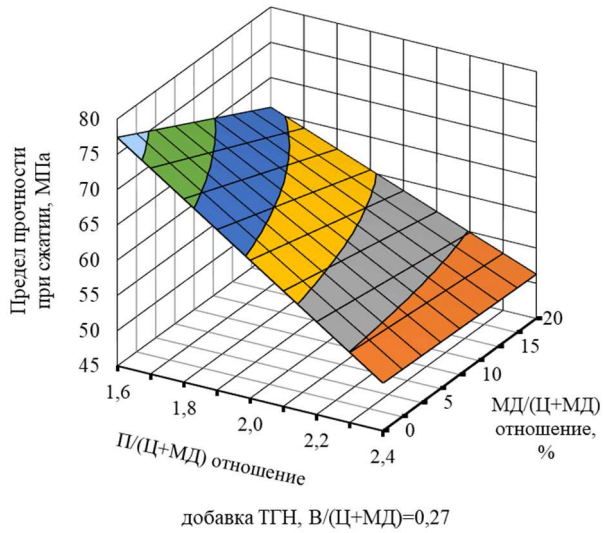
е)



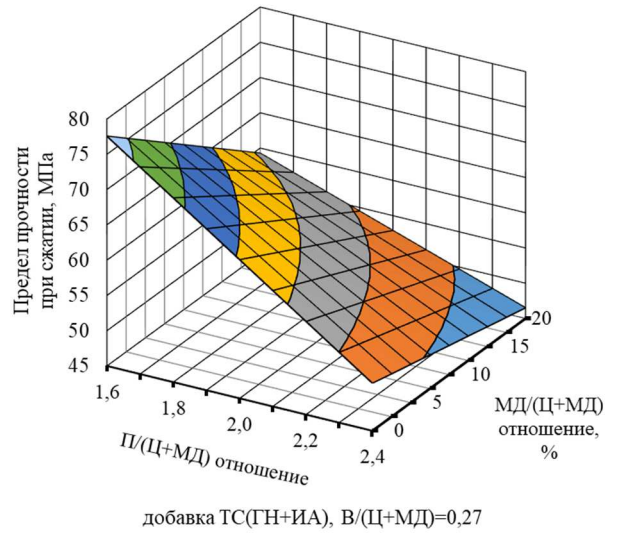
добавка ТС(ГН+ИА), МД/(Ц+МД)=20%

Рисунок 5.9 – Изменение плотности в НВУ (28 суток) модифицированных цементных бетонов (а, в, д – добавка ТГН; б, г, е – добавка ТС(ГН+ИА)) в зависимости от П/(Ц+МД) и В/(Ц+МД) отношений при содержании МД: а, б – 10 %; в, г – 15 %; д, е – 20 % от массы вяжущего

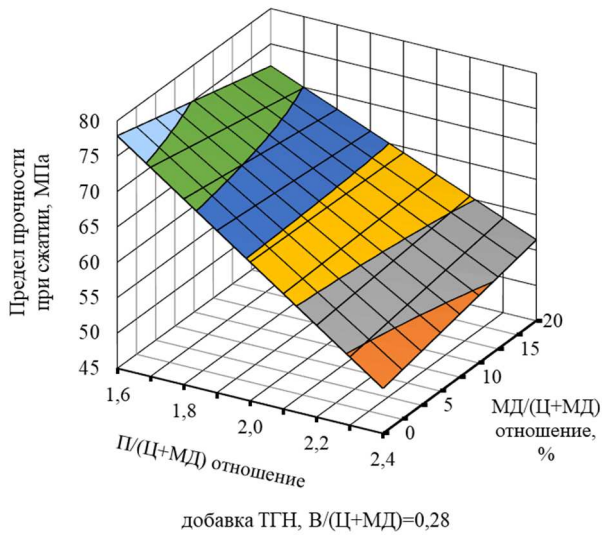
а)



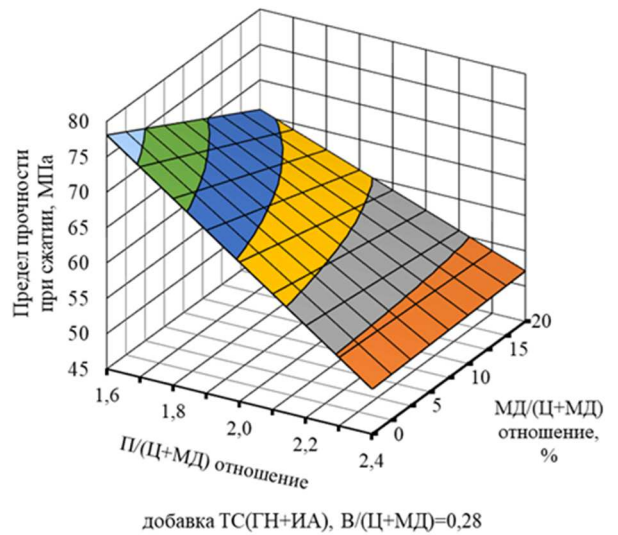
б)



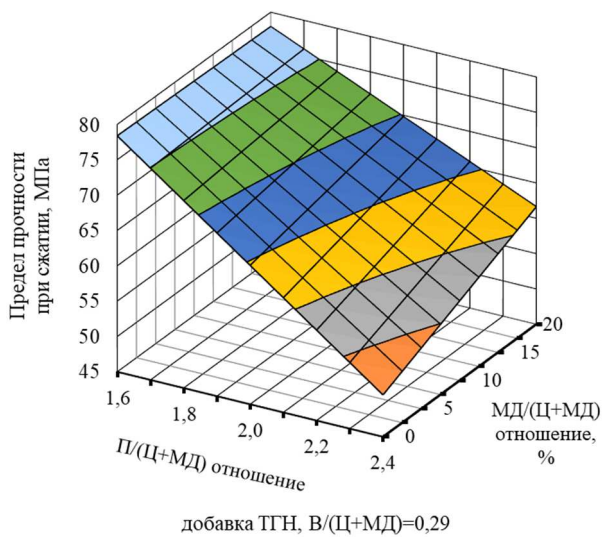
в)



г)



д)



е)

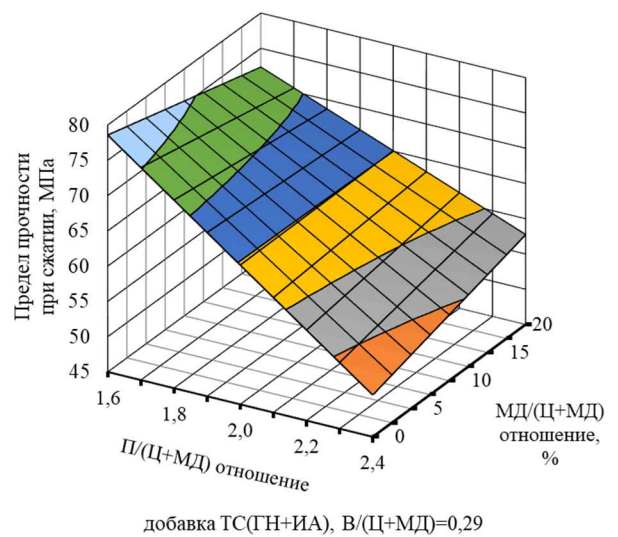


Рис. 5.10. Изменение предела прочности при сжатии (28 суток) модифицированных цементных бетонов (а, в, д – добавка ТГН; б, г, е – добавка ТС(ГН+ИА)) в зависимости от $P/(C+M)$ и $M/(C+M)$ отношений при содержании $V/(C+M)$ отношениях: а, б – 0,27; в, г – 0,28; д, е – 0,29

Установлено увеличение плотности бетонов в НВУ при повышении $P/(Ц+МД)$ и снижении $V/(Ц+МД)$ отношений (рисунок 5.9). Наибольшее изменение плотности в исследуемом диапазоне наблюдается при введении 20 % МД от массы смешанного вяжущего.

Из анализа графических зависимостей (рисунок 5.10) выявлена возможность повышения предела прочности при сжатии исследуемых бетонов за счет увеличения концентрации минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) от 0 до 20 % от массы цемента с повышением $P/(Ц+МД)$ отношения при $V/(Ц+МД)=0,29$. Наибольшая эффективность от введения МД, достигающая 21,0 и 13,4 % для, соответственно, ТГН и ТС(ГН+ИА) в данном случае выявлена для бетонов с отношением $P/(Ц+МД)$, равным 2,4. Снижение водовяжущего отношения до $0,27 \div 0,28$ отн. ед., в целом, приводит к уменьшению эффекта от введения исследуемых минеральных добавок.

По результатам проведенных исследований разработаны составы самоуплотняющихся мелкозернистых смесей с расходом цемента не более 650 кг/м^3 при использовании мелких природных песков Республики Мордовия (модуль крупности $M_{кр}=1,8$) и минеральных добавок (10÷20 % от массы смешанного вяжущего) на основе термоактивированных полиминеральных глин, а также комплексов глинистых и карбонатных пород, бетоны на основе которых соответствуют классам по прочности при сжатии В40÷В55. Оптимальный уровень вводимых МД, обеспечивающих получение мелкозернистых бетонов с классом по прочности не ниже В50, варьируется, соответственно, в интервалах 9,1÷19,6 и 10,7÷16,3 % для, соответственно, добавок ТГН и ТС(ГН+ИА). Полученные результаты опубликованы в работах [217, 218].

5.2 Исследование характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА)

Трещиностойкость структуры бетонов конструкционного назначения является важным критерием оценки их эффективности, активно используемым при

исследовании как рядовых бетонов, так и бетонов нового поколения, в том числе дисперсно-армированных, порошково-активированных и т.д. [219 – 227]. Трещиностойкость (вязкость разрушения) характеризует способность материала тормозить развитие дефектов структуры и предопределяет способность материала как противостоять хрупкому разрушению, так и сопротивляться развитию постепенного разрушения в течение заданного времени [228 – 230]. Основные достижения в изучении механического поведения твёрдых тел получены при использовании концепции Гриффитса – Орована – Ирвина [219]. В качестве основных изучаемых силовых и энергетических параметров цементных бетонов используются: удельные энергозатраты на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины; удельные эффективные энергозатраты на статическое разрушение; статический джей-интеграл; статический критический коэффициент интенсивности напряжений [219].

Впервые выразить энергию разрушения материала через работу, необходимую для образования трещины, предложил А.А. Гриффитс [231]. Предложенный энергетический критерий был использован при оценке хрупкого разрушения однородных материалов, в частности, стекла. Позже Дж. Ирвин и Е. Орован предложили использовать теорию А.А. Гриффитса для квазихрупкого разрушения металлов, заменив константу поверхностной энергии материала на удельную работу пластической деформации [232, 233]. Также Дж. Ирвин показал, что поля деформаций и напряжений на фронте трещины можно описать с помощью коэффициента интенсивности напряжений [232].

На основе ранее проведенных исследований [234 – 239], направленных на определение сопротивления цементных систем механическому разрушению, был достигнут определённый прогресс и разработаны методы механики разрушения – научного направления, лежащего на стыке механики деформируемого твёрдого тела, материаловедения и физики разрушения. В последние десятилетия наиболее активно данное направление было развито в работах Е.М. Чернышова, Н.И. Макридина, С.Н. Леоновича, В.А. Перфилова, Д.Н. Коротких, Ю.В. Пухаренко и др. ученых [219 – 229, 240– 245].

Оценка трещиностойкости мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА), проводилась по ГОСТ 29167-2021 [246]. Исследования проводились на образцах типа 1 (рисунок 5.11) – призмах квадратного поперечного сечения с размерами 40×40×160 мм. Механические испытания на изгиб силой F в середине пролёта проводили на установке Wille Geotechnik® (модель 13-PD/401). Настройка основных параметров и фиксирование полученных экспериментальных результатов осуществлялась с применением программного обеспечения GEOSYS 8.7.8. Скорость нагружения в процессе испытания составляла 0,02 мм/мин.

В качестве объектов исследования использовались мелкозернистые цементные бетоны в возрасте 28 суток, составы которых представлены в таблице 5.1. На основании данных, полученных от датчиков «усилие» и «перемещение», строились равновесные диаграммы « $F - V$ » (рисунок 5.12) для каждого испытанного образца.

С помощью оболочки, написанной в программе Microsoft Excel, производилась реализация следующих этапов, рекомендованных ГОСТ 29167-2021 [246]:

1. от начала прямолинейного нисходящего участка диаграммы, из точки D , где выполняется условие $(dF/dV) \sim \text{const}$, проводили отрезок DK , перпендикулярный оси OV ;
2. из точки C опускали перпендикуляр CH к оси OV и строили линию CA , параллельную упругой линии OT ;
3. определяли величину отрезка OM из выражения:

$$V_{ui}^c = V_e \frac{1+2,8\varphi^2}{1+2,8\varphi^2+6\varphi\left[\omega\left(\frac{\lambda}{1-\lambda}\right)^2\right]}, \quad (5.7)$$

где V_e – упругие перемещения образца (отрезок AH на рис. 5.12);

$\lambda = (a_0 + a_{0t})/b$ – относительная длина начального надреза;

$\varphi = b/L_0$ – относительная высота образца;

$\omega = 5,58 - 19,57\lambda + 36,82\lambda^2 - 34,94\lambda^3 + 12,77\lambda^4$;

4. из точки M восстанавливали перпендикуляр MC_u^c к оси OV до пересечения с линией CC_u^c , параллельной оси OV . Точку O соединяли с точкой C_u^c отрезком OC_u^c .

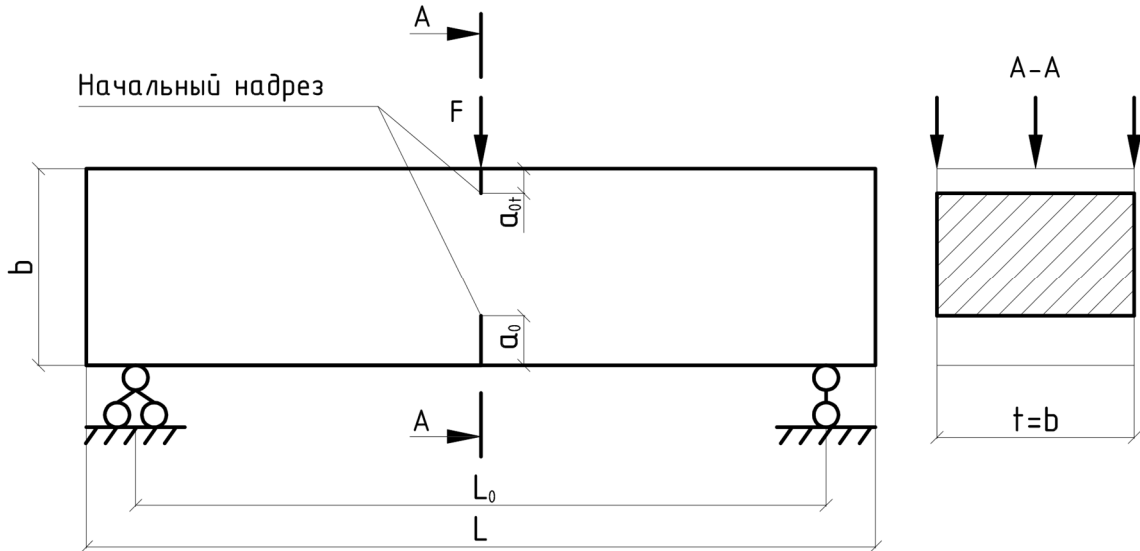


Рисунок 5.11 – Схема опытного образца (тип 1, ГОСТ 29167-2021 [243]) для определения характеристик трещиностойкости бетонов при статическом нагружении

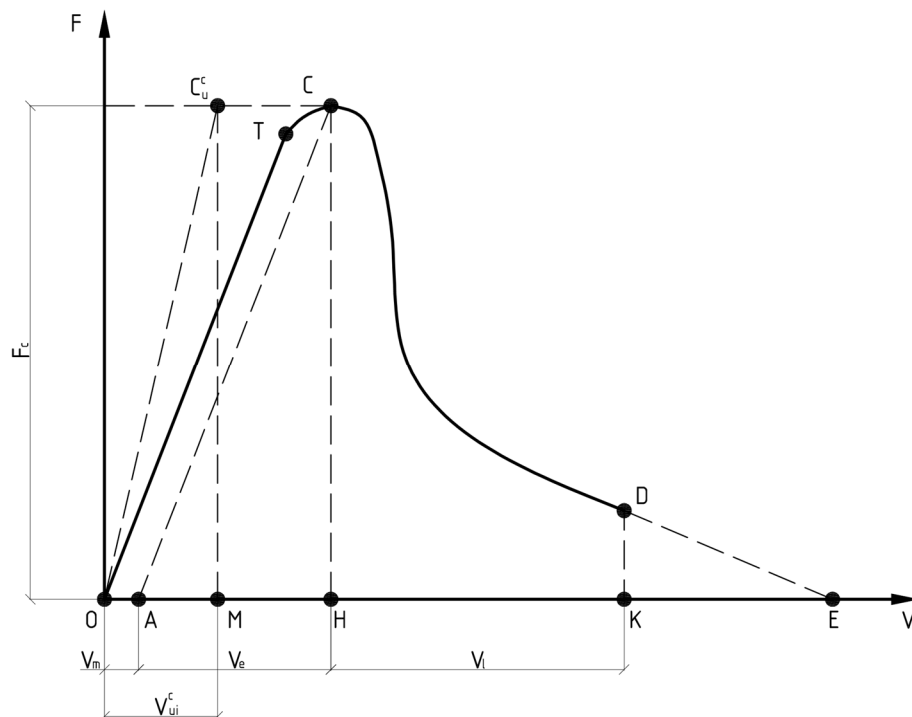


Рисунок 5.12 – Диаграмма состояния материала « $F - V$ »

Вязкость разрушения мелкозернистых бетонов исследовалась в двух областях работы образца – до момента страгивания магистральной трещины и после её страгивания вплоть до разделения образца на две части.

До момента страгивания магистральной трещины критериями вязкости разрушения мелкозернистых бетонов служат:

- W_m – энергозатраты на процессы развития и слияния микротрещин до формирования магистральной трещины статического разрушения (равны площади $OTCA$ на рисунке 5.12), МДж;
- W_e – энергозатраты на упругое деформирование образца до начала движения магистральной трещины (равны площади ACH на рисунке 5.12), МДж;
- W_i – энергозатраты на локальное статическое деформирование в зоне магистральной трещины (равны площади $HCDK$ на рисунке 5.12), МДж;
- W_{ui}^c – расчётные энергозатраты на упругое деформирование сплошного образца (равны площади треугольника OC_u^cM на рисунке 5.12), МДж, рассчитываемые по формуле:

$$W_{ui}^c = F_c V_{ui}^c / 2; \quad (5.8)$$

- G_i – статический джей-интеграл (удельные энергозатраты на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины), МДж/м², определяемые по формуле:

$$G_i = \frac{W_m + W_e}{t(b - a_0 - a_{0t})}; \quad (5.9)$$

- J_i – характеристика поля напряжений и деформаций вблизи вершины магистральной трещины при начале её движения, МДж/м², вычисляемые как:

$$J_i = \frac{W_m + W_e - W_{ui}^c}{t(b - a_0 - a_{0t})}; \quad (5.10)$$

- K_i – статический критический коэффициент интенсивности напряжений, характеризующий критическое состояние материала при статическом начале движения магистральной трещины, МПа·м^{0,5}, рассчитываемый по формуле:

$$K_i = \sqrt{G_i E_b}, \quad (5.11)$$

где F_c – разрушающая нагрузка, МН; $t = b$ – геометрические размеры поперечного сечения образца, м; a_0, a_{0t} – глубина начальных надрезов (рис. 5.11), м; E_b – модуль упругости бетона, МПа, вычисляемый по формуле:

$$E_b = \frac{F_T}{V_{ui}^c} \cdot \frac{L_0^3}{4tb^3}. \quad (5.12)$$

После страгивания трещины и вплоть до разделения образца на две части критериями вязкости разрушения мелкозернистого бетона служат:

- G_f – удельные эффективные энергозатраты на статическое разрушение, МДж/м², определяемые по формуле:

$$G_f = \frac{W_l + W_e}{t(b - a_0 - a_{ot})}; \quad (5.13)$$

- χ_F^c – критерий хрупкости, м, рассчитываемый по формуле:

$$\chi_F^c = \frac{G_f \cdot E_b}{R_{bt}^2}. \quad (5.14)$$

Полная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №1 при изгибе приведена на рисунке 5.13, расчетная равновесная диаграмма – на рисунке 5.14. Расчетные равновесные диаграммы деформирования мелкозернистых цементных бетонов составов № 2÷10 (нумерация согласно таблице 5.1) представлены в приложении В. Числовые значения характеристических точек диаграмм деформирования исследуемых бетонов приведены в таблице В.1 приложения В, результаты исследования трещиностойкости мелкозернистых бетонов – в таблице 5.4.

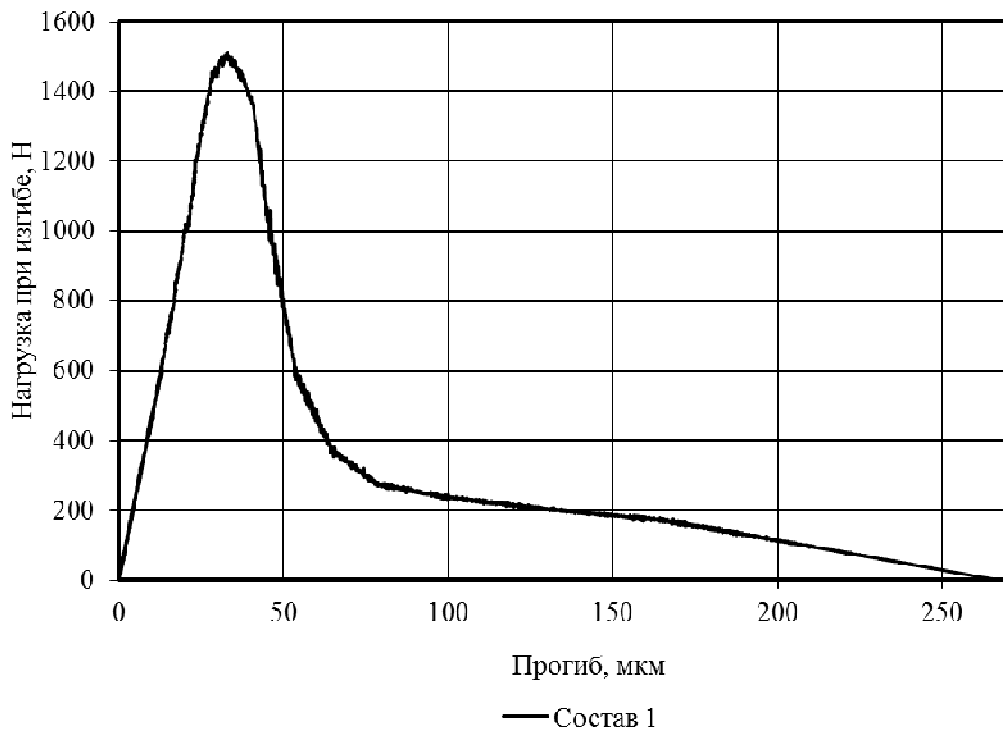


Рисунок 5.13 – Полная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава № 1 (нумерация согласно таблице 5.1)

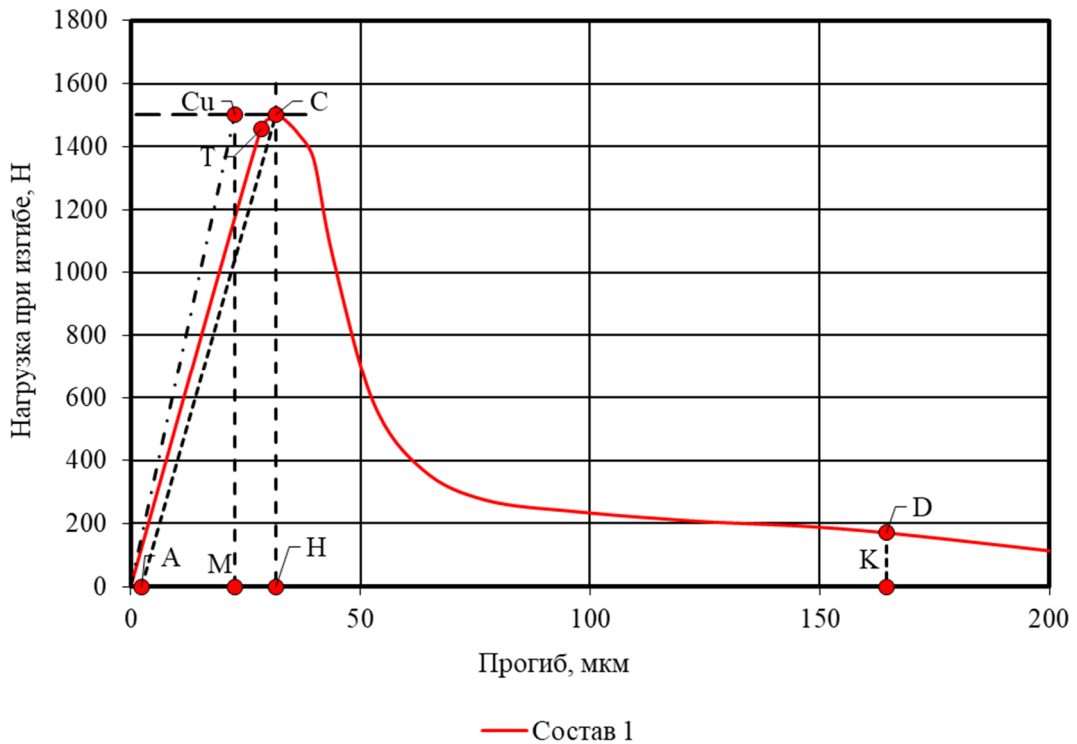


Рисунок 5.14 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава № 1 (нумерация согласно таблице 5.1)

Таблица 5.4 – Влияние минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород на параметры трещиностойкости мелкозернистых бетонов (нумерация составов согласно таблицы 5.1)

№ состава	Энергетические характеристики трещиностойкости мелкозернистых бетонов									
	W_m , Дж	W_e , Дж	W_i , Дж	W_{ui}^c , Дж	G_i , МДж/м ²	J_i , МДж/м ²	K_i , МПа·м ^{0,5}	E_b , МПа	G_f , МДж/м ²	χ_F^c , м
1(К1)	0,0049	0,0219	0,0524	0,0170	26,80	9,83	0,958	34251	74,36	0,167
2	0,0045	0,0267	0,0598	0,0206	31,13	10,53	0,993	31655	86,43	0,158
3	0,0045	0,0249	0,0531	0,0193	29,41	10,16	0,965	31639	78,01	0,154
4(К2)	0,0063	0,0319	0,0566	0,0247	38,18	13,51	1,232	39778	88,55	0,136
5	0,0045	0,0251	0,0646	0,0194	29,65	10,23	0,951	30517	89,73	0,176
6	0,0060	0,0267	0,0529	0,0206	32,69	12,06	0,965	28477	79,54	0,141
7(К3)	0,0056	0,0376	0,0570	0,0290	43,14	14,10	1,282	38097	94,55	0,122
8	0,0043	0,0262	0,0570	0,0203	30,51	10,23	1,020	34074	83,25	0,155
9	0,0054	0,0285	0,0485	0,0220	33,89	11,89	1,094	35341	77,00	0,132
10(К4)	0,0048	0,0198	0,0468	0,0153	24,52	9,25	0,872	31047	66,60	0,160

Анализ данных таблицы 5.4 показал, что увеличение расхода вяжущего за счёт введения минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) позволяет повысить энергетические характеристики трещиностойкости мелкозернистых бетонов соответственно на:

- 21÷27 % и 20÷38 % – удельные энергозатраты на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины (G_i);
- 11÷14 % и 10÷30 % – характеристики полей напряжений и деформаций вблизи вершины магистральной трещины при начале её движения (J_i);
- 9÷17 % и 11÷25 % – статический критический коэффициент интенсивности напряжений (K_i);
- 25÷35 % и 16÷19 % – удельные эффективные энергозатраты на статическое разрушение (G_f).

Согласно работам [219, 244], способность бетона сопротивляться образованию трещин характеризуется следующими критериями – G_i , J_i , K_i . Графические зависимости изменения данных критериев трещиностойкости от расхода смешанного вяжущего представлены на рисунках 5.15 – 5.17.

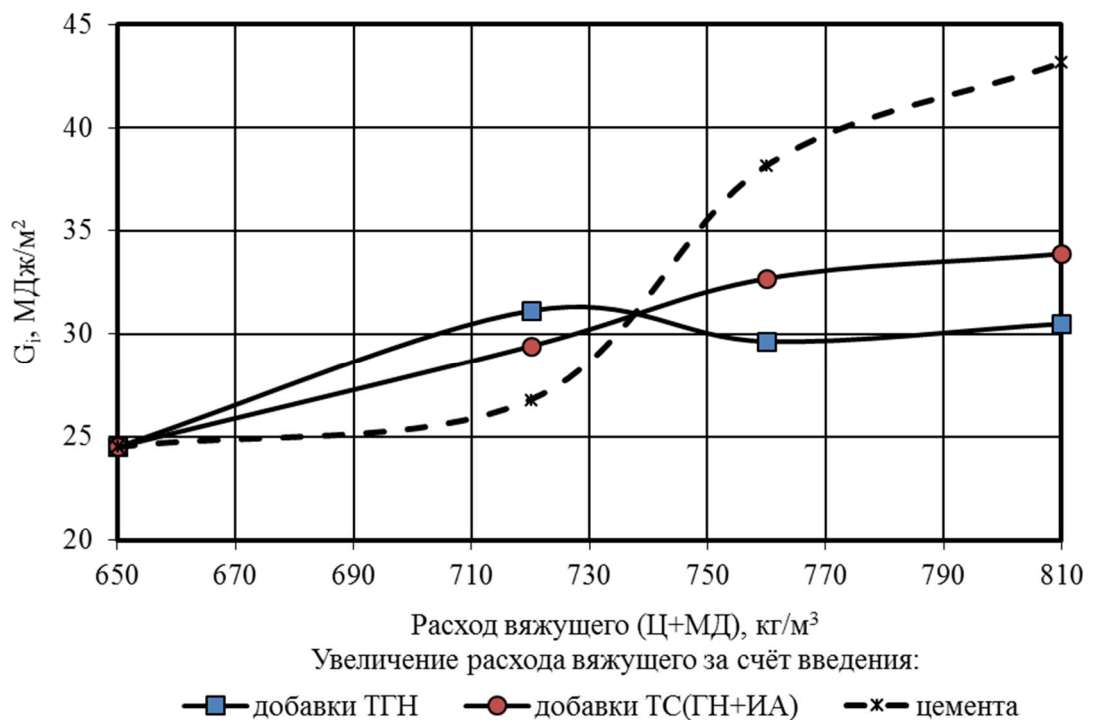


Рисунок 5.15 – Влияние расхода смешанного вяжущего на изменение удельных энергозатрат на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов, модифицированных МД на основе глинистых и карбонатных пород

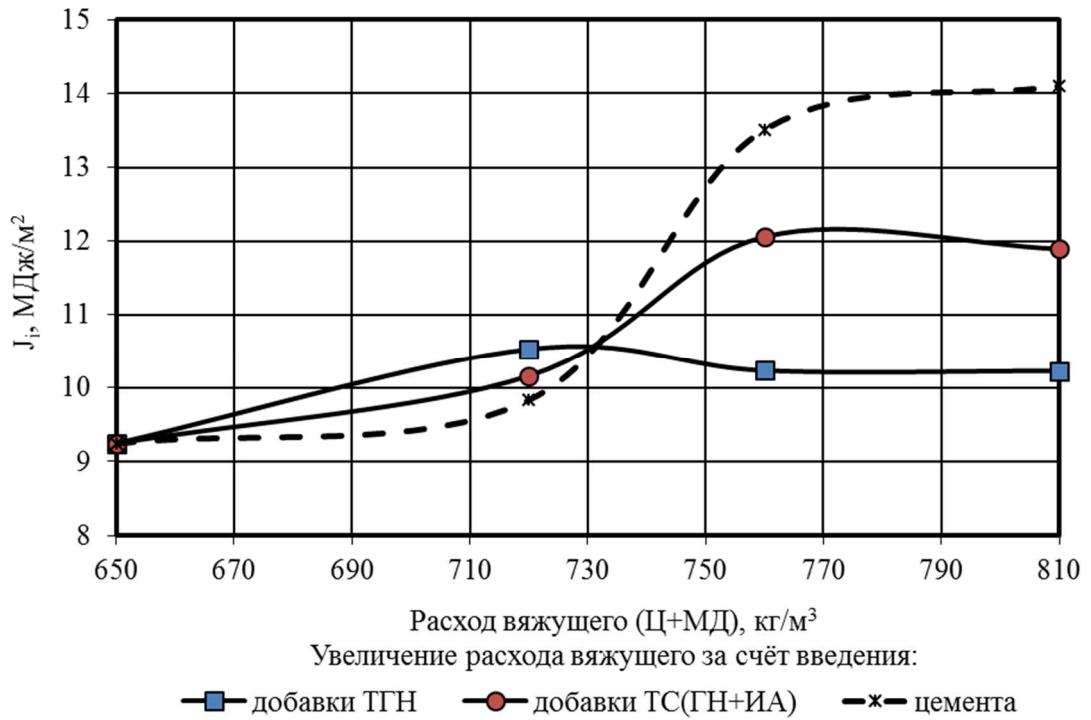


Рисунок 5.16 – Влияние расхода смешанного вяжущего на изменение характеристики полей напряжений и деформаций вблизи вершины магистральной трещины при начале её движения самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов, модифицированных МД на основе глинистых и карбонатных пород

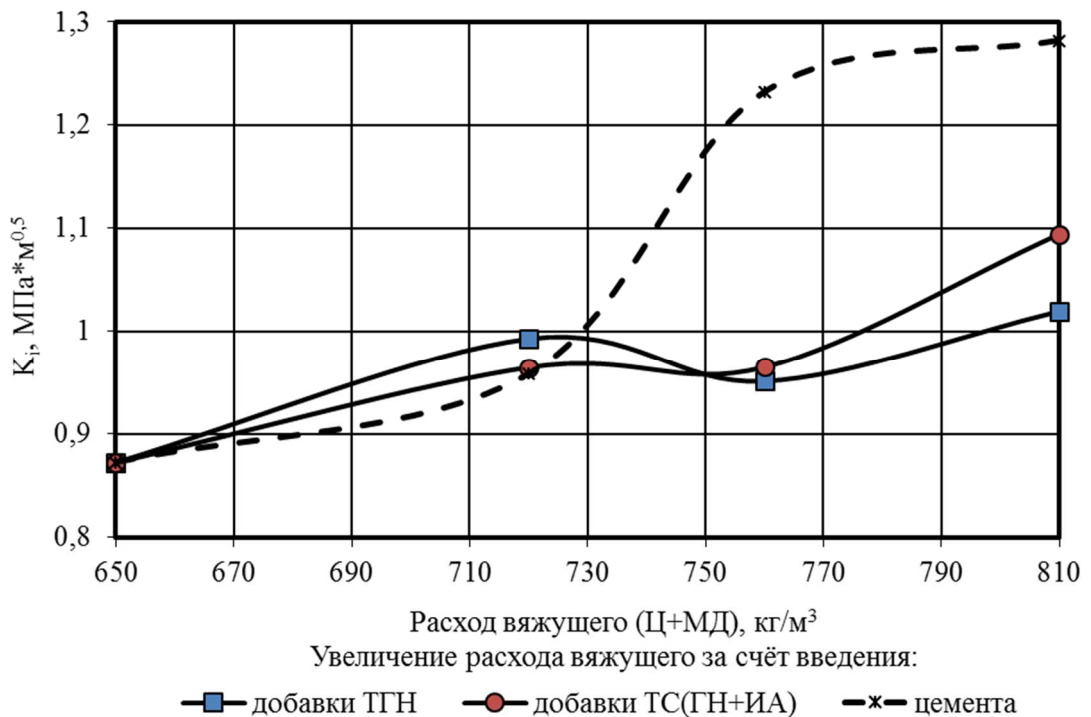


Рисунок 5.17 – Влияние расхода смешанного вяжущего на изменение статического критического коэффициента интенсивности напряжений самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов, модифицированных МД на основе глинистых и карбонатных пород

Анализ рисунков 5.15 – 5.17 показал, что дополнительное введение 10 % минеральных добавок (по массе вяжущего) позволяет достигать более высоких значений G_i , J_i , K_i по сравнению с контрольным немодифицированным составом 1(К1) с расходом портландцемента 720 кг/м³. Дальнейшее повышение концентрации вводимых добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) до 15÷20 % от массы вяжущего не позволяет достичь энергетических показателей трещиностойкости мелкозернистых бетонов на уровне контрольных составов 4(К2) и 7(К3). При этом увеличение вяжущего за счёт портландцемента сопровождается практически монотонным повышением силовых и энергетических характеристик трещиностойкости мелкозернистых бетонов.

5.3 Водонепроницаемость мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА)

Известно, что при действии агрессивных сред скорость разрушения бетона определяется процессами массопереноса [28, 210, 247]. Развитие этого процесса во времени будет зависеть от изменения в ходе коррозионного процесса структуры цементного камня, с одной стороны, например, за счёт уплотнения продуктами новообразований, а с другой – разуплотнения вследствие появления микро- и макротрещин. Появление гидростатического напора может существенно ускорить коррозию как при постоянном, так и при эпизодическом действии агрессивной среды. Степень ускорения деградационных процессов определяется соотношением между водонепроницаемостью бетона и его диффузионной проницаемостью. Согласно требованиям СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» [248], обеспечение коррозионной стойкости железобетонных и бетонных конструкций достигается назначением марки по водонепроницаемости с учётом степени агрессивного воздействия сред. Оценка водонепроницаемости исследуемых бетонов производилась в соответствии с экспресс-методом, рекомендуемым ГОСТ 12730.5-2018 [172] с использованием устройства ВВ-2. Методика исследования и градуировочная зависимость для определения марки бетона по водонепроницаемости по данным, получаемым с помощью

устройства ВВ-2, приведены в главе 2. Результаты исследования водонепроницаемости мелкозернистых бетонов представлены в таблице 5.5.

Результаты исследований показали, что падение вакуумметрического давления в камере устройства ВВ-2 в течение 30 минут составило от 3 до 6 кПа (с 60 до 54÷57 кПа), что, согласно градировочной зависимости, представленной в таблице 2.8, соответствует марке по водонепроницаемости W20. При этом выявлено снижение скорости падения вакуумметрического давления при увеличении расхода вяжущего с 650 до 810 кг/м³ как для модифицированных, так и немодифицированных МД бетонов (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Водонепроницаемость мелкозернистых бетонов (таблица 5.1), модифицированных минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА)

№ состава	№ группы	Падение вакуумметрического давления в камере устройства ВВ-2 за 30 мин., кПа	Марка бетона по водонепроницаемости, W
1(K1)	1	5	20
2		5	20
3		5	20
4(K2)	2	4	20
5		4	20
6		4	20
7(K3)	3	3	20
8		3	20
9		3	20
10(K4)	–	6	20

Согласно работам [45, 206, 249], установленные значения водонепроницаемости мелкозернистых бетонов находятся на уровне передовых цементных бетонов, модифицированных добавками микрокремнезёма и метакаолина, что свидетельствует об эффективности применения минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород в составах цементных бетонов.

С учётом группы сульфатостойкости портландцемента с исследуемыми добавками (см. главу 4.4) и марки по водонепроницаемости разработанных бетонов (W20) установлено, что конструкции на основе разработанных бетонов могут эксплуатироваться в условиях действия сильноагрессивных жидких сульфатных

сред, с содержанием сульфатов в пересчете на ионы SO_4^{2-} от 10000 до 12000 мг/дм³.

5.4 Технологическая схема производства минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород и самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей на их основе

Технология производства минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород включает в себя следующие технологические этапы:

- добыча и транспортировка глинистых и карбонатных пород к месту хранения;
- дозировка, смешивание, обжиг и помол глинистых и карбонатных пород;
- упаковка и складирование готовой продукции.

Технологическая схема производства минеральных добавок представлена на рисунке 5.18. Согласно разработанной технологической схеме производства минеральных добавок, исходное сырьё доставляется автосамосвалами в открытый запасник, где оно вылёживается не менее трёх месяцев, затем – в закрытый. Рекомендуется использовать глинистые и карбонатные породы при влажности не более 30 %; при этом для лучшей гомогенизации сырья производят его дополнительное перемешивание с помощью мостового крана с грейферным захватом. Грейферным захватом мостового крана глинистые и карбонатные породы подаются по ленточному транспортеру в сушильный барабан. Подсушенные породы из сушильного барабана транспортёром подаются в расходный бункер. Далее происходит дозировка (по весу) и смешивание исходных компонентов.

Далее отдозированные компоненты могут поступать в бункера запаса, затем через транспортёр и тарельчатый питатель – в печь. Время обжига составляет 120 минут при температуре 700 °С. Из печи обожжённая смесь поступает в холодильник барабанного типа, где охлаждается до 80–90 °С; затем ленточным

транспортёром подаётся к шаровой мельнице, где происходит помол по заданному режиму. Хранение готовой минеральной добавки происходит в силосных или других крытых емкостях.

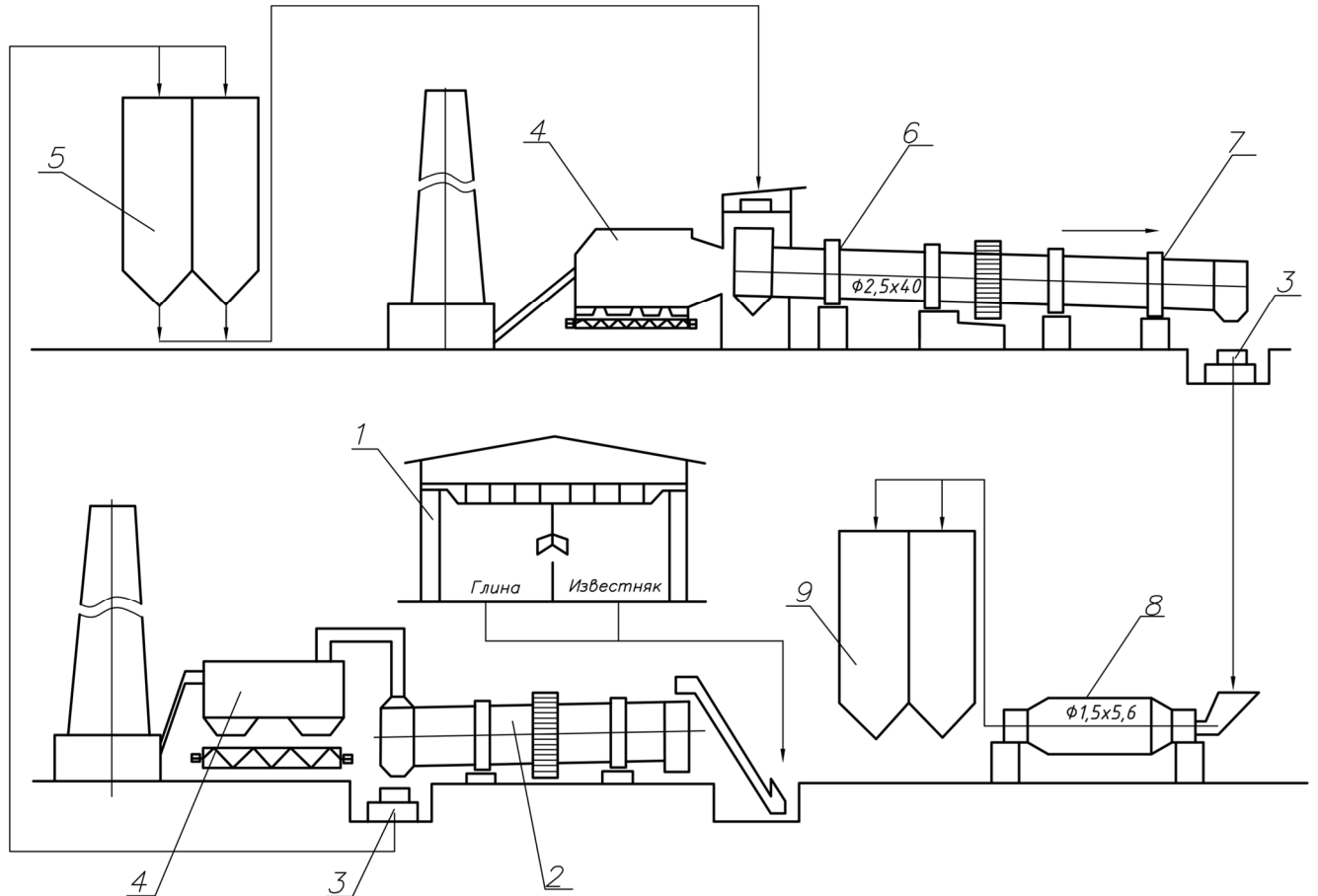


Рисунок 5.18 – Технологическая схема производства минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород: 1 – крытый запасник; 2 – сушильный барабан; 3 – транспортёр; 4 – электрофильтр; 5 – расходный бункер; 6 – печь обжига; 7 – барабанный холодильник; 8 – шаровая мельница; 9 – склад готовой продукции.

Процесс приготовления бетонной смеси производится в соответствии с требованиями нормативных документов для мелкозернистых бетонных смесей и состоит из следующих основных операций: подача со складов исходных компонентов к бетонному заводу; дозирование компонентов бетонной смеси и их механическое перемешивание в смесительных машинах с добавлением воды; выдача приготовленной бетонной смеси на транспортные средства для доставки к месту ее укладки. Для достижения однородной консистенции рекомендуется применять бетоносмесители принудительного действия.

5.5 Технико-экономическая эффективность внедрения минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА)

Технико-экономическая эффективность применения минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) в составе мелкозернистых бетонных смесей может заключаться в:

1. использовании доступного и дешёвого местного сырья;
2. экономии портландцемента за счёт замены его добавками на основе глинистых и карбонатных пород;
3. снижении экономических затрат на доставку и использовании привозных минеральных добавок для бетонных смесей.

Расчёт себестоимости производства термоактивированных минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород Республики Мордовия представлен в таблице 5.6. Расчёт стоимости компонентов на 1 м³ бетонной смеси представлен в таблице 5.7.

Себестоимость производства минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) рассчитана в ценах, соответствующих первому полугодью 2022 года, и составляет 1181,23 и 1252,78 руб./т соответственно. Цена на электрическую энергию принята согласно приказу Республиканской службы по тарифам Республики Мордовия от 13.12.2021 г. № 205 – 3,91 руб./(кВт·ч). Цена на природный газ – согласно приказу Республиканской службы по тарифам Республики Мордовия от 21.06.2021 г. № 94 – 5,97 руб./м³. Трудовые затраты и статья затрат «Расходы на содержание и ремонт оборудования» рассчитаны по усреднённым расценкам аналогичных существующих производств.

Сравнительная оценка экономического эффекта от введения разработанных минеральных добавок в состав самоуплотняющихся бетонных смесей мелкозернистого бетона (БСМ) производилась на составах с равным расходом вяжущего и близкой прочностью бетонов на их основе (класс В50) – составы №4(К2), 5 и 6 таблицы 5.1. Экономический эффект от введения добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) в состав самоуплотняющейся бетонной смеси составляет, соответственно, 729 и 720 руб./м³.

Таблица 5.6 – Себестоимость производства разработанных добавок (1 тонна) на основе термоактивированных полиминеральных глин и карбонатных пород

№	Состав	Ед. изм.	Цена за 1 ед./руб.	Вид добавки			
				ТГН		ТС(ГН+ИА)	
				Расход на 1 т, ед.	Загрaнты на 1 т, руб.	Расход на 1 т, ед.	Загрaнты на 1 т, руб.
1	Затраты на сырьё:	руб.	-	-	500,00	-	561,00
1.1	Глина	т	500,00	1,0	500,00	0,7	330,00
1.2	Карбонатные породы	т	700,00	-	-	0,3	231,00
2	Затраты на обжиг и помол*:	руб.	-	-	205,30	-	205,30
2.1	Топливо (газ)	м ³	5,97	7,1	42,64	7,1	42,64
2.2	Эл. энергия	кВт·ч	3,91	41,6	162,67	41,6	162,67
3	Затраты на персонал**:		-	-	176,00	-	176,00
3.1	Зарплата основная	руб.	-	-	125,71	-	125,71
3.2	Зарплата вспомогательная	руб.	-	-	12,57	-	12,57
3.3	Страховые взносы (30 % от п. 3.1)	руб.	-	-	37,71	-	37,71
4	Содержание и ремонт оборудования (70 % от п. 3.1)	руб.	-	-	88,00	-	88,00
5	Цеховые расходы (30 % от п. 3.1)	руб.	-	-	37,71	-	37,71
6	Итого цеховая стоимость (п. 1+2+3+4+5)	руб.	-	-	1007,01	-	1068,01
7	Общезаводские расходы (15 % от п. 6)	руб.	-	-	151,05	-	160,20
8	Итого производственная себестоимость (п. 6+7)	руб.	-	-	1158,07	-	1228,22
9	Внепроизводственные расходы (2 % от п. 8)	руб.	-	-	23,16	-	24,56
Итого полная себестоимость		руб.	-	-	1181,23	-	1252,78

* В качестве предполагаемого оборудования для расчёта себестоимости производства минеральных добавок принята печь вращающаяся (2,5×40) и шаровая мельница 1456А (1500×5600) производства АО «Строммашина»;

** Затраты рассчитаны на персонал в количестве 14 человек с суммарным фондом заработной платы 440 тыс. руб. в месяц.

Результаты сравнительного анализа себестоимости разработанных составов БСМ с составами самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов, получаемых на основе местного для Республики Мордовия мелкого песка и привозных компонентов – метаксаолина и микрокальцита [206], в ценах первого полугодия 2022 года представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.7 – Себестоимость материалов для приготовления составов мелкозернистых бетонных смесей

Компоненты бетонной смеси	Стоимость единицы, руб./кг	Расход и стоимость компонентов на 1 м ³ бетонной смеси					
		Состав №4 (таблица 5.1)		Состав №5 (таблица 5.1)		Состав №6 (таблица 5.1)	
		Расход, кг	Цена, руб.	Расход, кг	Цена, руб.	Расход, кг	Цена, руб.
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Б	7,50	760,0	5700,00	646,0	4845,00	646,0	4845,00
ТГН	1,18	-	-	114,0	134,66	-	-
ТС(ГН+ИА)	1,25	-	-	-	-	114,0	142,82
Песок	0,50	1417,0	708,50	1399,0	699,50	1401,0	700,50
Melflux 5581 F	650,00	7,6	4940,00	7,6	4940,00	7,6	4940,00
Вода	0,03	220,0	6,60	220,0	6,60	220,0	6,60
Стоимость 1 м ³ бетонной смеси, руб.		-	11355,10	-	10625,76	-	10634,92
Экономический эффект от введения разработанных минеральных добавок в состав бетонной смеси, руб./м ³				729,34		720,18	

* Стоимость минеральных добавок приравнена к их себестоимости производства

Таблица 5.8 – Сравнение экономического эффекта от введения добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) по сравнению с метакаолином и микрокальцитом в состав самоуплотняющейся бетонной смеси

Компоненты бетонной смеси	Стоимость единицы, руб./кг	Расход и стоимость компонентов на 1 м ³ бетонной смеси					
		Состав №5 (таблица 6.4 [184])		Состав №5 (таблица 5.1)		Состав №6 (таблица 5.1)	
		Расход, кг	Цена, руб.	Расход, кг	Цена, руб.	Расход, кг	Цена, руб.
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Б	7,50	-	-	646,0	4845,00	646,0	4845,00
Портландцемент ЦЕМ I 32,5 Б	6,60	485,0	3201,00	-	-	-	-
Микрокальцит КМ100	6,30	536,0	3376,80	-	-	-	-
Метакаолин	38,00	53,8	2044,40	-	-	-	-
ТГН*	1,18	-	-	114,0	134,66	-	-
ТС(ГН+ИА)*	1,25	-	-	-	-	114,0	142,82
Песок	0,50	1079,0	539,50	1399,0	699,50	1401,0	700,50
СП Melflux 5581 F	650,00	7,0	4550,00	7,6	4940,00	7,6	4940,00
Вода	0,03	214,0	6,42	220,0	6,60	220,0	6,60
Стоимость 1 м ³ бетонной смеси, руб.		-	13718,12	-	10625,76	-	10634,92
Экономический эффект, руб./м ³ (%)				3092,36 (22,5)		3083,20 (22,5)	

* Стоимость разработанных минеральных добавок принята равной себестоимости их производства.

Установлено, что разработанные в рамках диссертационного исследования самоуплотняющиеся бетонные смеси с минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА) на 22,5 % дешевле бетонной смеси, содержащей метакаолин и микрокальцит, при достижении схожих реологических и прочностных характеристик.

Апробация разработанных составов в промышленных условиях осуществлялась в ООО «СпецСтройБетон» и ООО «СтройБетон». Акты опытно-производственного апробирования мелкозернистых бетонов с минеральными добавками на основе термоактивированных полиминеральных глин и карбонатных пород приведены в приложении А. Техническая новизна научных исследований подтверждена патентом на изобретение РФ №2778123 от 15.08.2022 (приложение Г).

5.6 Выводы по главе 5

1. Разработаны составы самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей, модифицированных минеральными добавками на основе термоактивированной глины Никитского месторождения республики Мордовия, а также комплексов вышеуказанной глины и известняка Атемарского месторождения, с расходом портландцемента не более 650 кг/м^3 , позволяющих получать мелкозернистые цементные бетоны класса по прочности не ниже В40÷В55 при использовании мелких природных песков.

2. Для разработанных самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей зафиксированы высокие темпы набора прочности мелкозернистых бетонов в возрасте 1 и 7 суток соответственно: при изгибе – от 45 до 72 и от 73 до 100 %; при сжатии – от 34 до 45 и от 82 до 92 % от проектной прочности.

3. Выявлены оптимальные концентрации минеральных добавок на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород – 9,1÷19,6 % ТНГ и 10,7÷16,3 % ТС(ГН+ИА) от массы смешанного вяжущего, позволяющие получать мелкозернистые цементные бетоны с классом по прочности не ниже В50 при использовании мелких природных песков (модуль крупности $M_{кр}=1,8$).

4. Определены показатели трещиностойкости разработанных мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород. Установлено повышение на 20÷38, 10÷30 и 9÷25 % энергетических характеристик трещиностойкости (соответственно, удельных энергозатрат на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины, статического джей-интеграла и статического критического коэффициента интенсивности напряжений) модифицированных мелкозернистых бетонов при увеличении расхода вяжущего за счет введения в состав от 10 до 20 % минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА).

5. Установлено, что использование минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород в комплексе с суперпластификатором Melflux 5581 F позволяет получать мелкозернистые бетонные смеси, соответствующие максимальным регламентированным стандартом маркам по водонепроницаемости – W20. Полученные результаты находятся на уровне передовых цементных бетонов, модифицированных добавками микрокремнезёма и метакаолина, что свидетельствует об эффективности применения минеральных добавок на основе глинистых и карбонатных пород в составах цементных бетонов.

6. Предложена технологическая схема производства минеральных добавок на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород.

7. Определена экономическая эффективность разработанных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) в составе самоуплотняющихся бетонных смесей, составившая (при обеспечении равного расхода вяжущего и близкой прочности бетонов на их основе при сжатии (класс В50)), соответственно, 729 и 720 руб./м³. Разработанные составы на 22,5 % дешевле самоуплотняющейся мелкозернистой бетонной смеси на основе смешанного цементного вяжущего, содержащего метакаолин и микрокальцит (Ц+ВМК+МКМ=45+5+50 % соответственно), при достижении схожих реологических и прочностных характеристик.

8. Результаты диссертационного исследования апробированы в ООО «СпецСтройБетон» и ООО «СтройБетон» (г. Саранск) при устройстве бетонных монолитных покрытий полов складских помещений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Разработано научно обоснованное технологическое решение, обеспечивающее получение самоуплотняющихся бетонных смесей, модифицированных минеральными добавками на основе термоактивированных полиминеральных глин, а также комплексов глинистых и карбонатных пород, позволяющее получать мелкозернистые цементные бетоны класса по прочности не ниже В50 при использовании мелких природных песков.

2. Проведён анализ минерально-сырьевой базы Республики Мордовия. Установлено, что глинистые породы Республики Мордовия являются полиминеральными – фазовый состав представлен преимущественно минералами иллитовой (гидрослюды) и каолинитовой групп, модификациями кварца, полевыми шпатами. Минералогический состав карбонатной породы Атемарского месторождения представлен преимущественно кальцитом с незначительными включениями кварца. Карбонатная порода Ельниковского месторождения является доломитом известковым, состоящим из минералов доломита и кальцита практически в равной пропорции.

3. Исследовано влияние минералогического состава, режимов помола и термоактивации отобранных пород на особенности гидратации, структурообразования и формирования свойств цементных композитов. Установлено, что минеральные добавки на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород способствуют снижению в фазовом составе цементного камня высокоосновных гидросиликатов кальция и портландита (на $6\div 41$ и $25\div 27$ % соответственно), при этом повышая содержание низкоосновных гидросиликатов кальция в $2,4\div 2,6$ раза.

4. Установлены механизмы влияния индивидуальных и комплексных добавок на основе термоактивированных полиминеральных глин и карбонатных пород на кинетику ранних стадий твердения пластифицированных и непластифицированных цементных систем, реотехнологические характеристики цементного теста, фазовый состав и физико-механические свойства цементного

камня. Выявлено, что получение активных минеральных добавок ($K_{\text{МД}} \geq 100 \%$) на основе полиминеральных глинистых пород возможно при концентрации каолинита в фазовом составе глин не менее 18 масс. %. Введение в состав цементного вяжущего минеральных добавок ТГН и ТГС способствует снижению сроков схватывания на $25 \div 30$ (начало) и $15 \div 20$ (конец) минут, что объясняется наличием реакционноспособных минералов в фазовом составе исследуемых глин, способствующих интенсифицировать процессов гидратации на ранних стадиях твердения цементных систем. Введение МД, получаемых на основе карбонатных пород (ДЕ и ИА), в состав цементных вяжущих также позволяет сократить сроки схватывания цементного теста, что обусловлено способностью кальцита являться центром кристаллизации новообразований.

5. Проведена оптимизация параметров обжига (температура, длительность) полиминеральных глин, состава и параметров термоактивации смесей глин и карбонатных пород по влиянию добавок на их основе на активность смешанного цементного вяжущего, осуществлен отбор наиболее эффективных минеральных модификаторов. Выявлен наиболее оптимальный режим получения активных минеральных добавок на основе термоактивированных полиминеральных глин, а также комплексов глинистых и карбонатных пород – $700 \text{ }^\circ\text{C}$ с экзотермической выдержкой в течение двух часов. Установлено, что для обеспечения прочностных показателей модифицированного камня не ниже бездобавочного состава дозировка разработанных активных минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) не должна превышать, соответственно, 18 и 11 % от массы вяжущего.

6. Установлено, что смешанное цементное вяжущее с добавками ТГН и ТС(ГН+ИА), согласно классификации ГОСТ Р 56687-2015, является умеренно сульфатостойким.

7. Разработаны составы самоуплотняющихся бетонных смесей, модифицированные минеральными добавками на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород ($9,1 \div 19,6 \%$ ТГН; $10,7 \div 16,3 \%$ ТС(ГН+ИА) от массы сме-

шанного вяжущего) и поликарбоксилатного пластификатора (1,0 % от массы вяжущего), обеспечивающих получение мелкозернистых бетонов с классом по прочности не ниже В50 при использовании мелких природных песков (модуль крупности $M_{кр}=1,8$).

8. Определены показатели трещиностойкости разработанных мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород. Установлено повышение на $20\div 38$, $10\div 30$ и $9\div 25$ % энергетических характеристик трещиностойкости (соответственно, удельных энергозатрат на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины, статического джей-интеграла и статического критического коэффициента интенсивности напряжений) модифицированных мелкозернистых бетонов при увеличении расхода вяжущего за счет введения в состав минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА).

9. Результаты диссертационного исследования апробированы в ООО «СпецСтройБетон» и ООО «СтройБетон» при устройстве бетонных монолитных покрытий полов складских помещений. Определена экономическая эффективность разработанных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) в составе самоуплотняющихся бетонных смесей, составившая (при обеспечении равного расхода вяжущего и близкой прочности бетонов на их основе при сжатии (класс В50)), соответственно, 729 и 720 руб./м³.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшие исследования целесообразно продолжить в направлении разработки составов высокопрочных бетонов (класс бетона по прочности выше В60), модифицированных добавками на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород, при использовании мелких природных песков Республики Мордовия и других регионов России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов, Ю.М. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы / Ю.М. Баженов, Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы. – 2014. – №3. – С. 6-14.
2. Чернышов, Е.М. Нанотехнологические условия управления структурообразованием высокопрочных цементных бетонов / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких, О.В. Артамонова // Вестник Центрального регионального отделения РААСН. Выпуск 9. – Воронеж, 2010. – С. 102-121.
3. Шейнфельд, А.В. Научные основы модифицирования бетонов комплексными органоминеральными добавками на основе техногенных пуццоланов и поверхностно-активных веществ: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Шейнфельд Андрей Владимирович. – Москва. – 2016. – 367 с.
4. Хузин, А. Ф. Физико-механические свойства высокопрочного бетона, модифицированного комплексной добавкой / А. Ф. Хузин, Р. А. Ибрагимов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – №4(34). – С. 317-321.
5. 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.
6. Селяев, В.П. Цементные композиции для высокопрочных бетонов / В.П. Селяев, А.Н. Лукин, А.В. Колотушкин // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №3. – С. 4-8.
7. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип. – 2006. – 244с.
8. Лесовик, В.С. Композиционное вяжущее с использованием кремнистых пород / В.С. Лесовик, В.В. Строкова, А.Н. Кривенкова, Е.И. Ходыкин. - Вестник БГТУ им. Шухова. – 2009. – №1. – С. 25-27.
9. Зоткин, А.Г. Бетоны с эффективными добавками / А.Г. Зоткин. – М.: Инфра-Инженерия. – 2016. – 160 с.

10. Баженов, Ю.М. Бетоноведение: Учебник / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ. – 2015. – 144 с.
11. Изотов, В. С. Исследование продуктов гидратации портландцемента, модифицированного комплексной добавкой / В. С. Изотов, Р. А. Ибрагимов // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – №2. – С. 228.
12. Строкова, В.В. Фазовые трансформации при гидратации модифицированного цементного камня / В.В. Строкова, И.В. Жерновский, В.В. Нелюбова, А.В. Сумин // Труды Кольского научного центра РАН. – 2017. – Т. 8. – №5-1. – С. 199-204.
13. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат. – 1981. – 464 с.
14. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ / В.Н. Вернигорова. – Пенза: Изд-во ПГУАС. – 2001. – 391 с.
15. Садрашева, А.О. Гидросиликаты кальция (C-S-H) как основная фаза твердения портландцемента / А.О. Садрашева // Ползуновский альманах. – 2016. – №3. – С. 193-196.
16. Foley, E.M. Synthesis and nano-mechanical characterization of calcium-silicate-hydrate (c-s-h) made with 1.5 CaO/SiO_2 mixture / E.M. Foley, J.J. Kim, M.M.R. Taha // Cement and Concrete Research. – 2012. – Vol. 42. – Pp. 1225-1232.
17. Sanna, S. Formation of hydroxyl groups at Calcium-Silicate-Hydrate (C-S-H): coexistence of Ca-OH and Si-OH on wollastonite (001) / S. Sanna, W.G. Schmidt, P. Thissen // The Journal of Physical Chemistry. – 2014. – Vol. 118. – Pp. 8007-8013.
18. Тейлор, Х.Ф. Химия цементов. – М.: Мир. – 1996. – 529 с.
19. Мчедлов-Петросян, О.П. Исследование коррозионной стойкости цементного камня термокинетическим методом / О.П. Мчедлов-Петросян, В.Л. Чернявский // ДАН СССР. – Т. 182. – №3. – 1967. – С. 651-660.
20. Кинд, В.В. Коррозия цементов и бетонов в гидротехнических сооружениях / В.В. Кинд. – М.: Госэнергоиздат. – 1955. – 320 с.

21. Кондо, Р. Кинетика и механизм гидратации цемента / Р. Кондо, Ш. Уэда // Пятый международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат. – 1973. – С. 185-206.
22. Ларионова, З.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, В.Р. Гарашин. – М.: Стройиздат. – 1977. – 260 с.
23. Jackson, M.D. Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete / M.D. Jackson [et al.] // American Mineralogist. – 2017. – Vol. 102. – Pp. 1435-1450.
24. Гладышев, Б.М. Механическое взаимодействие элементов структуры и прочность бетонов / Б.М. Гладышев. – Харьков: Вища школа. – 1987. – 167 с.
25. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат. – 1979. – 343 с.
26. Коупленд, Л.Э. Структура затвердевшего цементного теста / Л.Э. Коупленд, Д.Д. Вербек // Шестой международный конгресс по химии цемента. – Т.2. – Кн.1. – М.: Стройиздат. – 1979. – С. 27-32.
27. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа. – 1989. – 383 с.
28. 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.
29. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. – Москва: Изд-во Ассоц. строит. вузов. – 2003. – 191 с.
30. Румянцева, В.Е. Особенности процесса сульфатной коррозии бетона в агрессивных средах / В.Е. Румянцева, И.Н. Гоглев, М.Е. Шестеркин [и др.] // Информационная среда вуза. – 2017. – №1(24). – С. 69-73.
31. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, Ю.А. Соколова. – 2-е издание, переработанное и дополненное. – Москва: Российская академия архитектуры и строительных наук. – 2001. – 284 с.

32. Аль-Суррайви, Х.Г.Х. Водонепроницаемость и долговечность бетонов на основе строительных отходов / Х.Г.Х. Аль-Суррайви, М.А. Гончарова // Современные проблемы материаловедения: Сборник научных трудов II Всероссийской (национальной) научно-практической конференции, посвященной 65-летию ЛГТУ, Липецк, 18 февраля 2021 года. – Липецк: Липецкий государственный технический университет. – 2021. – С. 362-366.

33. Карпенко, Н.И. О современных методах обеспечения долговечности железобетонных конструкций / Н. И. Карпенко, С. Н. Карпенко, В. Н. Ярмаковский, В. Т. Ерофеев // Academia. Архитектура и строительство. – 2015. – №1. – С. 93-102.

34. 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

35. Демьяненко, О.В. Особенности проектирования составов многокомпонентных мелкозернистых бетонов / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова, Н.О. Копаница, А.М. Устинов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2022. – Т. 24. – №2. – С. 114-124.

36. Лесовик, В.С. Повышение непроницаемости фибробетонов на композиционном вяжущем / В.С. Лесовик, Р.С. Федюк. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2016. – 165 с.

37. Леснов, В.В. Исследование влияния различных видов дисперсной арматуры и суперпластифицирующих добавок на прочностные свойства каркасных композитов / В.В. Леснов, В.Т. Ерофеев // Русский инженер. – 2017. – № 3(56). – С. 46-48.

38. Толстой, А.Д. Порошковые бетоны с применением техногенного сырья / А.Д. Толстой, В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, И.А. Ковалева // Вестник МГСУ. – 2015. – №11. – С. 101-109.

39. Книгина, Г.И. Микрокалориметрия минерального сырья в производстве строительных материалов / Г.И. Книгина, В.Ф. Завадский. – М.: Стройиздат. – 1987. – 144 с.

40. Sereda, P.I. Structure Formation and development in Hardened Cement pastes / P.L Sereda, R.E. Feldman, V.S. Ramachandran // 7-th International Congress on the Chemistry of Cement. – 1980. – p. 234.

41. Komlos, K. Uber das Kaitallarschwinden von Zementleimen, Morteln und Betonen / K. Komlos, L. Brull // TIZ-Facheber. – 1986. – №11. – Pp. 750-755.

42. Дворкин, Л.И. Строительные минеральные вяжущие материалы: учебно-практическое пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия. – 2011. – 544 с.

43. Stemmer, A. Преимущества применения нанотехнологий на поверхности раздела твердой и жидкой фаз / A. Stemmer // Нанотехника. – 2004. – №1. – С.43-47.

44. Goto, Y. Effect of aggregate on Drying Shrinkage of Concrete / Y. Goto, T. Fujiwara // Trans. Jap. Soc. Civ. Eng. – 1980. – №11. – Pp. 308-309.

45. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянов, В.И. Калашников. – М.: Изд-во Ассоциация строительных вузов. – 2006. – 368 с.

46. Ушеров-Маршак, А.В. Бетоны нового поколения – бетоны с добавками / А.В. Ушеров-Маршак // Бетон и железобетон. Оборудование. Материалы. Технологии. – 2011. – №1. – С. 78-81.

47. 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.

48. Селяев, В.П. Многофункциональные модификаторы цементных композитов на основе минеральных добавок и поликарбоксилатных пластификаторов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, А.В. Балбалин // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2013. – №31-2(50). – С. 156-163.

49. Каприелов, С.С. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.Г. Дондуков // Строительные материалы. – 2017. – №11. – С. 4-10.

50. Макаренко, С.В. Влияние активных пуццолановых наполнителей на свойства мелкозернистого цементного бетона / С.В. Макаренко, Б.М. Лозовский, О.В. Хохряков, В.Г. Хозин // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – №3(53). – С. 39-46.

51. Калашников, В.И. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения / В.И. Калашников, О.В. Тараканов // Строительные материалы. – 2017. – №1-2. – С. 62-67.

52. Тараканов, О.В. Химические добавки в растворы и бетоны / О.В. Тараканов. – Пенза: Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. – 2016. – 156 с.

53. Боцман, Л.Н. Модифицирование бетона за счет введения различных видов добавок / Л.Н. Боцман, В.В. Строкова, А.В. Ищенко, А.Н. Боцман // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – №6. – С. 90-94.

54. Лесовик, В.В. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов / В.В. Лесовик, В.В. Потапов, Н.И. Алфимова, О.В. Ивашова // Строительные материалы. – 2011. – №12. – С. 60-62.

55. Копаница, Н.О. Тонкодисперсные добавки для наполненных вяжущих на основе цемента / Н.О. Копаница, Л.А. Аниканова, М.С. Макаревич // Строительные материалы. – 2002. – №9. – С. 2-3.

56. Федосов, С.В. Исследование влияния механомагнитной активации растворов электролитов на фазовые превращения в цементном камне / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева [и др.] // Приволжский научный журнал. – 2014. – № 2(30). – С. 35-40.

57. ГОСТ 24211-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2010. – 15 с.

58. ГОСТ Р 56592-2015 Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2015. – 11 с.

59. Павленко, Ю.В. Цеолиты – минералы XXI века / Ю.В. Павленко // Энергия: экономика, техника, экология. – 2006. – №12. – С. 60-63.

60. Изотов, В.С. Рациональное использование цеолитосодержащих пород / В.С. Изотов, Н.Н. Морозова, В.Г. Хозин // Надёжность и долговечность строительных материалов и конструкций. – Волгоград: Изд-во. Волг. ГАСА. – 1998. – Ч.1. – С. 60-62.

61. Таймасов, Б.Т. Комплексное использование природного и техногенного алюмосиликатного сырья в производстве вяжущих материалов / Б.Т. Таймасов, Н.С. Бажиров, К.Н. Бажирова // Высокотемпературные материалы и технологии в 21 веке: Сборник научных статей международной научно-практической конференции, Москва, 12-13 ноября 2008 года. – М.: РХТУ. – 2008. – С. 476-478.

62. Худякова, Л.И. Физико-химические основы получения новых вяжущих материалов / Л.И. Худякова, Б.Л. Нархинова, О.В. Войлошников // Принципы и процессы создания неорганических материалов. – Хабаровск: Тихо-океан. гос. ун-т. – 2006. – С. 90-91.

63. Худякова, Л.И. Вяжущие материалы на основе дунита / Л.И. Худякова, К.К. Константинова, Б.Л. Нархинова // Строительные материалы. – 2000. – № 8. – С. 33-34.

64. Лазутин, В.П. Эффективные строительные материалы с применением вулканического пепла / В.П. Лазутин, В.А. Антонов, Л.П. Лазутина, Е.В. Беляев, Е.Н. Пермьяков, Р.Р. Самигулин // Строительные материалы. – 2009. – № 12. – С. 18-19.

65. Ахвердиева, Т.А. Исследование процессов твердения и структурообразования щелочно-минеральных вяжущих и бетонов / Т.А. Ахвердиева // Естественные и технические науки. – 2010. – № 1(45). – С. 369-377.

66. Коровкин, М.О. Влияние опоки и суперпластификатора на свойства цемента / М.О. Коровкин, Н.А. Ерошкина // Инженерный вестник Дона. – 2016. – № 4(43). – С. 167.

67. Шляхова, Е.А. Искусственные минеральные добавки для производства цемента // Е.А. Шляхова, Ю.Н. Мартемьянова // Интернет-журнал Науковедение. – 2012. – № 4(13). – С. 234.

68. Хозин, В.Г. «Карбонатные» цементы низкой водопотребности / В.Г. Хозин, О.В. Хохряков, И.Р. Сибгатулин. – М.: Монография. Издательство АСВ. – 2021. – 366 с.

69. Рязанов, А.Н. Структура и свойства известково-золевого цемента и его модификация / А.Н. Рязанов, В.И. Винниченко, И.В. Недосеко [и др.] // Строительные материалы. – 2018. – № 1-2. – С. 18-22.

70. Низина, Т.А. Влияние минеральных добавок на реологические и прочностные характеристики цементных композитов / Т.А. Низина, А.В. Балбалин // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 2(35). – С. 148-153.

71. Rahmani, H. Effects of silica fume and natural pozzolanas on sulfuric acid resistance of dense concretes / H. Rahmani, A.A. Ramzaniyanpour // Asian journal of civil engineering (building and housing). – 2008. – Vol. 9 (№3). – Pp. 303-319.

72. Hernández, Y. A study of mortars prepared with fly ash and silica fume for use in structures exposed to marine environments / Y. Hernández, O. de Rincón, R. Fernández // Revista de Metalurgia. – 2003. – Vol. 39. – Pp. 137-142.

73. Koting, S. Effects of using silica fume and polycarboxylate-type superplasticizer on physical properties of cementitious grout mixtures for semiflexible pavement surfacing / S. Koting, M. RehanKarim, H. Mahmud, et al. // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 596364. – 7 p.

74. Rathish Kumar, P. High performance superplasticized silica fume mortars for ferrocement works / P. Rathish Kumar // FactaUniversitatis. Series: Architecture and Civil Engineering. – 2010. – Vol. 8 (№2). – Pp. 129-134.

75. Ramyar, K. Strength of silica fume incorporated mortar specimens exposed to high temperature / K. Ramyar // International Symposium on Structural and Earthquake Engineering. – October 14, 2002. – Middle East Technical University, Ankara, Turkey. – Pp. 437-444.

76. Yunsheng, X. Improving the workability and strength of silica fume concrete by using silane-treated silica fume / X. Yunsheng, D.D.L. Chung // Cement and Concrete Research. – 1999. – Vol. 29 (№3). – Pp. 451-453.

77. Arroudj, K. Reactivity of fine quartz in presence of silica fume and slag / K. Arroudj, A. Zenati, M. NadjibOudjit, A. Bali, A. Tagnit-Hamou // Engineering. – 2011. – Vol. 3 (№6). – Pp. 569-576.

78. Zelić, J. The effect of silica fume additions on the durability of portland cement mortars exposed to magnesium sulfate attack / J. Zelić, I. Radovanović, D. Jozić // *Materiali in tehnologije / Materials and technology*. – 2007. – Vol. 41 (№2). – Pp. 91– 94.

79. Гамалий, Е.А. Комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбонилатов и активных минеральных добавок для тяжелого конструкционного бетона: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Гамалий Елена Александровна. – Челябинск. – 2009. – 217 с.

80. Нгуен, Д. Ч. Высокопрочные бетоны с комплексным применением золы рисовой шелухи, золы-уноса и суперпластификаторов / Д.Ч. Нгуен, Т.В. Нгуен, Ю.М. Баженов // *Вестник МГСУ*. – 2012. – №1. – С. 77-82.

81. Yanzhou, P. Dense Packing properties of mineral admixtures in cementitious material/ Peng Yanzhou, Hu Shuguang, Ding Oingjun // *Particuologie: Sci. Andtechnol. Particles* – 2009. – Vol.7. – №5. – Pp. 399-402.

82. Харитонов, А.М. Исследование дисперсных отходов промышленности Дальнего Востока для экономии цемента в бетонах / А.М. Харитонов, Ю.П. Карнаухов // *Научно-технические и экономические проблемы транспорта*. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС. – 2000. – Т. 2. – С. 123-126.

83. Yang, H.Q. Research on the volume stability of ternery cementitius systems incorporating Fly ash and Slag Powder / Yang Hua-Quan, Zhou Shi-Hua, Dong Yun // *Key Eng. Mater.* – 2009. – №405. – Pp. 256-261.

84. Рязанов, А.Н. Энергоэффективная совмещенная технология композиционных вяжущих / А.Н. Рязанов, Р.З. Рахимов, В.И. Винниченко, И.В. Недосеко [и др.] // *Строительные материалы*. – 2019. – № 12. – С. 62-67.

85. Ципурский, И.Л. Доменные гранулированные шлаки при производстве многокомпонентных цементных систем: технология производства и особенности применения / И.Л. Ципурский, А.А. Коконова, Е.Д. Данилова, И.В. Ковченко, М.И. Руденко // *Транспортные сооружения*. – 2018. – Т. 5. – №1. – С. 17.

86. Тихомирова, И.Н. Цемент на основе активированных доменных гранулированных шлаков // И.Н. Тихомирова, В.С. Шibaкова // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18. – №1. – С. 19-22.

87. Klyuev, S.V. Fiber concrete for the construction industry / S.V. Klyuev. A.V. Klyuev, N.I. Vatin // Инженерно-строительный журнал. – 2018. – № 8 (84). – С. 41-47.

88. Козлова, И.В. Применение ультрадисперсных металлургических отходов в составе многокомпонентного цемента/ И.В. Козлова, О.В. Земскова, Д.Т. Цахилова, С.А. Косарёв // Перспективы науки. – 2019. – №2(113). – С. 185-189.

89. Матвеев, Д.В. Оценка возможности применения отходов промышленности в самоуплотняющихся бетонных смесях // Д.В. Матвеев, И.М. Иванов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // Строительство: новые технологии – новое оборудование. – 2017. – №1. – С. 38-43.

90. Ломакина, Л.Н. Исследование возможности получения декоративного бетона с использованием железоокисного шлака / Л.Н. Ломакина, Д.А. Синицин, И.В. Недосеко [и др.] // Construction and Geotechnics. – 2022. – Т.13. – №4. – С. 116-125.

91. Бондаренко, Д.О. К вопросу об эффективности шлаков как компонента композиционных вяжущих / Д.О. Бондаренко, В.В. Строкова, А.М. Рыкунов, В.В. Нелюбова // Современные строительные материалы, технологии и конструкции: Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 95-летию ФГБОУ ВПО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова», Грозный, 24–26 марта 2015 года / Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова. – Грозный: ФГУП «Издательско-полиграфический комплекс «Грозненский рабочий». – 2015. – С. 134-139.

92. Schulze, S.E. Optimization of cements with calcined clays as supplementary cementitious materials / S.E. Schulze, R. Pierkes, J. Rickert // Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement. – Beijing, China. – 2015. – 693 p.

93. Брыков, А.С. Влияние структуры метакаолина на его вяжущие свойства в условиях щелочной гидратации / А.С. Брыков, А.С. Панфилов, М.В. Мокеев // ЖПХ. – 2012. – Т. 85. – №5. – С. 722-725.

94. Trumer, A. Special durability issues of concretes made with composite cements containing calcined clays / A. Trumer, H.M. Ludwig // Ibausil. – Weimar, Deutschland. – 2015. – Pp. 0627-0634.

95. Кирсанова, А.А. Органоминеральные модификаторы на основе метакаолина для цементных бетонов / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. – 2013. – №10. – С. 54-56.

96. Копаница, Н.О. Новые органоминеральные добавки на основе торфа для цементных систем / Н.О. Копаница, А.В. Касаткина, Ю.С. Саркисов // Строительные материалы. – 2015. – №4. – С. 93-96.

97. Копаница, Н.О. Эффективные органоминеральные добавки на основе местного сырья / Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов, А.В. Касаткина // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – №4(41). – С. 184-190.

98. Тараканов, О.В. Гидратация и твердение цементных материалов с добавками минеральных шламов / О.В. Тараканов, Т.В. Пронина. – Пенза: ПГУАС. – 2006. – 150 с.

99. Махортов, Д.С. Вяжущие композиции из цемента и керамзитовой пыли / Д.С. Махортов, Л.Х. Загороднюк, Н.А. Шаповалов [и др.] // Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. – 2022. – Т. 19. – №4(86). – С. 584-596.

100. Махортов, Д.С. Получение вяжущих композиций оптимальных составов на основе портландцемента и отходов боя керамического кирпича / Д.С. Махортов, Л.Х. Загороднюк, Д.А. Сумской [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2022. – № 7. – С. 19-30.

101. Загороднюк, Л.Х. Особенности процессов гидратации вяжущих композиций с использованием отходов вспученного перлитового песка / Л.Х. Загород-

нюк, Ш.М. Рахимбаев, Д.А. Сумской [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 11. – С. 75-88.

102. Горбачев, Б.Ф. Состояние и перспективы развития в Российской Федерации сырьевой базы каолина / Б.Ф. Горбачев // Промышленные минералы: проблемы прогноза, поисков, оценки и инновационные технологии освоения месторождений: материалы Международной научно-практической конференции. – Казань: ЗАО «Издательский дом «Казанская недвижимость». – 2015. – С. 111-114.

103. Castello, L.R. Evolution of calcined clays soils as supplementary cementitious materials / L.R. Castello, H.J.F. Hernandez, K.L. Scrivener, M. Antonic // Proceedings of a XII International Congress of the chemistry of cement. Instituto de Ciencias de la Construction «Eduardo torroja». – Madrid, 2011. – Pp. 117.

104. He, C. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects / C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky // Cement and Concrete Research. – 1995. – Vol. 25. – 1961 p.

105. Ambroise, J. Hydration reaction and hardening of calcined and related minerals: Extension of the research and general conclusions / J. Ambroise, M. Murat, J. Pera // Cement and Concrete Research. – 1985. – Vol. 15. – 261 p.

106. Fernandez, R. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite / R. Fernandez, F. Martizena, K.L. Scrivener // Cement and Concrete Reserch. – 2011. – №41. – Pp. 113–122.

107. Sabir, B.B. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review / B.B. Sabir, S. Wild, J. Bai // Cement and Concrete Composites. – 2001. – №23. – Pp. 441–454.

108. Тирони, А. Термическая активация каолинистых глин / А. Тирони, М. Тресса, А. Сиан, Э.Ф. Ирассар // Цемент и его применение. – 2012. – №11. – С. 145–148.

109. Глинит-цемент / Сборник статей под ред. В.И. Аксенова. – М., Л.: Главная редакция строительной литературы. – 1935. – 171 с.

110. Habert, G. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars / G. Habert, N. Choupay, G. Escadeillas, D. Guillaume, J.M. Montel // *Applied Clay Science*. – 2009. – №43. – Pp. 322–330.

111. Schulze, S.E. Pozzolan activity of calcined clays / S.E. Schulze, J. Rickert // *12th International Conference of Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues (Prag 2012)*. – Farmington Hills: American Concrete Institute, ACI Publication SP-289. – 2012. – Pp. 277–287.

112. Шульце, С.Е. Свойства цементов с прокаленными глинами в качестве основного компонента / С.Е. Шульце, Й. Рикерт // *Цемент и его применение*. – 2016. – №1. – С. 152–156.

113. Скибстед, Й. Термическая активация и пуццолановая активность кальцинированных глин для использования в портландцементных с добавками / Й. Скибстед, К.Е. Расмуссен, Н. Гарг // *Цемент и его применение*. – 2016. – №1. – С. 144-151.

114. Рахимов, Р.З. Глинистые пуццоланы. Ч. 1: Обзор / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова, О.В. Стоянов // *Вестник Казанского Технологического университета*. – 2016. – №1(19). – С. 5–13.

115. Рахимов, Р.З. Влияние добавок в портландцемент прокаленной и молотой глины с содержанием 40 % каолинита на прочность цементного камня / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова, А.Р. Гайфуллин // *Архитектура*. – 2015. – № 2. – С. 92–94.

116. Ермилова, Е.Ю. Термически-активированная глина как альтернативная замена метакаолина в композиционных портландцементных / Е.Ю. Ермилова, З.А. Камалова, Р.З. Рахимов, О.В. Стоянов, С.А. Савинков // *Вестник технологического университета*. – 2015. – №4. – С. 175–178.

117. Селяев, В.П. Минерально-сырьевая база строительной отрасли Мордовии: практ. пособие. Ч. 1: Глины и суглинки / В.П. Селяев, А.А. Ямашкин, Л.И. Куприяшкина [и др.]. // Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. – 2013. – 152 с.

118. Штарк, Й. Некоторые аспекты химии цемента в самоуплотняющемся бетоне / Й. Штарк, М. Фриберг // *Цемент и его применение*. – 2005. – № 6. – С. 58–60.

119. 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.

120. Тараканов, О.В. Перспективы применения комплексных добавок в бетонах нового поколения / О.В. Тараканов, В.И. Калашников // Известия КГАСУ. – 2017. – №1(39). – С. 223-229.

121. Antoni, M. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone / M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener // Cement and Concrete Research. – 2012. – Vol. 42. – Pp. 1579–1589.

122. Стеенберг, М. Композиционный цемент на основе портландцемента, известняка и прокаленной глины / М. Стеенберг, Д. Херфорт, С.Л. Поульсен, Й. Скибстед, Й.С. Дамтофт // Цемент и его применение. – 2014. – №5. – С. 44-49.

123. Ермилова, Е.Ю. Композиционные портландцементы с комплексными добавками термоактивированных полиминеральных глин и карбонатов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Ермилова Елизавета Юрьевна. – Казань, 2017. – 196 с.

124. Фаликман, В.Р. Поликарбоксилатные гиперпластификаторы: вчера, сегодня, завтра / В.Р. Фаликман // Популярное бетоноведение. – 2009. – №2(28). – С. 86-90.

125. Даннер, Т.А. Влияние лигносульфонатных пластификаторов на гидратацию C_3A / Т.А. Даннер, Г. Юстнес, М.Р. Гейкер, Р.А. Лаутен // Цемент и его применение. – 2016. – №3. – С. 76-80.

126. Низина, Т.А. Влияние комплексных модификаторов на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и минеральных добавок различного состава на технологические и физико-механические свойства цементных систем / Т.А. Низина, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин, [и др.]. // Региональная архитектура и строительство. – 2022. – №1(50). – С. 28-36.

127. Иноземцев, А.С. Реологические особенности цементно-минеральных систем, пластифицированных поликарбоксилатным пластификатором /

А.С. Иноземцев, Е.В. Королев, Т.К. Зыонг // Региональная архитектура и строительство. – 2019. – №3(40). – С. 24-34.

128. Камалова, З.А. Суперпластификаторы в технологии изготовления композиционного бетона / З.А. Камалова, Р.З. Рахимов, Е.Ю. Ермилова, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №8. – С. 148-152.

129. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества, технология и свойства: учебник. 3-е изд., перераб. и доп. / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат. – 1979. – 480 с.

130. Антоневиц, Н.К. Труды Гос. исслед. керамич. ин-та / Н.К. Антоневиц. – М.; Л.: ГНТИ. – 1931. – вып.2.

131. Кинд, В.В. Цемент / В.В. Кинд // Цемент. – 1935. – №8.

132. Москвин, В.М. // Строительная промышленность. – 1936. – №7.

133. Канцепольский, И.С. Глиез-портландцемент / И.С. Канцепольский, В.М. Москвин. – Ташкент: Издательство УзФАН. – 1941. – 87 с.

134. Mehta, P.K. Mineral admixtures, in Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science and Technology / Mehta P.K. – New York: William Andrew publishing. – 1996. – Pp.657-739.

135. Канаев, В.К. Новая технология строительной керамики / В.К. Канаев. – М.: Стройиздат. – 1990. – 264 с.

136. Иванов, И.А. Влияние дисперсности глинистого сырья на качество керамзитового гравия / И.А. Иванов, Б.В. Шаль, Е.Д. Уклейн // Строительные материалы. – 1976. – №1. – С. 9-10.

137. Ламберов, А.А. Влияние состава и структуры каолинитовых глин на условия перехода каолинита в метакаолинит / А.А. Ламберов, Е.Ю. Ситникова, А.Ш. Абдулганеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №7. – С. 17-23.

138. Высоцкий, С.А. Минеральные добавки для бетонов / С.А. Высоцкий // Бетон и железобетон. – 1994. – №2. – С. 7-10.

139. Рамачандран, В.С. Применение дифференциально-термического анализа в химии цементов / В.С. Рамачандран; под.ред. В.Б. Ратинова. Пер. с англ. – М.: Стройиздат. – 1977. – 408 с.
140. Coleman, N.J. The solid state chemistry of metakaolin-blended ordinary Portland Cement / N.J. Coleman, W.R. Mcwhinnle // *J.Mal. Sci.* – 2000. – Vol. 35. – Pp. 2701-2710.
141. Ruiz-Santaquiteria, C. Reactivity of Heated Kaolinite from a Combination of Chemical Methods and Solid-State NMR Spectroscopy / C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted // *Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement.* – Beijing, China. – 2015. – Pp. 310.
142. Cyr, M. Effect of cement type on metakaolin efficiency / M. Cyr, M. Trinh, B. Husson, G. Casaux-Ginestes // *Cement and Concrete Research.* – 2014. – № 64. – Pp. 63-72.
143. Хераб, Х.Ю. Применение метакАОлина в качестве заменителя цемента / Х.Ю. Хераб, Х.Е.Х. Ахмед, А. Таврик // *Цемент и его применение.* – 2011. – №11. – С. 86-89.
144. Kostuch, J.A. High performance concrete incorporating metakaolin: a review / J.A. Kostuch, V. Wallers, T.R. Jones // *Concrete 2000: Economic and Durable Concrete through excellence.* London: E&FN Spon. – 1993. – Pp. 1799-1811.
145. Caldarone, M.A. High reactivity metakaolin: A new generation mineral admixture / M.A. Caldarone, K.A. Gruber, R.G. Burg // *Concr. Int.* – 1994. – № 11. – Pp. 37-40.
146. Singh, N.D. Chemistry of blended cements. Pt 2. Silicafume, metakaolin, reactive ash from agricultural wastes, inert materials and non-Portland blended cements / N.D.Singh, B. Middendorf // *Cement International.* – 2009. – Vol.7. – № 6. – Pp. 78-92.
147. Garg, N. Pozzolanic reactivity of an interstratified illite/smectite (70/30) clay / N. Garg, J. Skibsted // *Cement and Concrete Research.* – 2016. – № 79. – Pp. 101-111.

148. Wild, S. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete / S. Wild, J. Khatib, A. Jones // CCR. – 1996. – №26. – Pp. 1537-1544.
149. Bridson, D. Properties of flash-calcined kaolinite / D. Bridson, T.W. Davies, D.P. Harrison // Clays and minerals. – 1985. – №33. – Pp. 258-260.
150. ГОСТ 8267-93 Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 21 с.
151. ГОСТ 31108-2020 Цементы общестроительные. Технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2020. – 19 с.
152. ГОСТ 310.1-76 Цементы. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ. – 2003. – 3 с.
153. ГОСТ 310.2-76 Цементы. Методы определения тонкости помола. – М.: Стандартинформ. – 2003. – 3 с.
154. ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема. – М.: Стандартинформ. – 2003. – 11 с.
155. ГОСТ 310.4-81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – М.: Стандартинформ. – 2003. – 11 с.
156. ГОСТ 6139-2020 Песок для испытаний цемента. Технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2020. – 14 с.
157. Василик, П.Г. Особенности применения поликарбоксилатных гиперпластификаторов Melflux® / П.Г. Василик, И.В. Голубев // Строительные материалы. – 2003. – №9. – С. 24-26.
158. ГОСТ 7473-2010 Смеси бетонные. Технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 24 с.
159. Dollase, W.A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model // Journal of Applied Crystallography. – 1986. – Vol. 19. – Issue 4. – Pp. 267-272.
160. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: МИСИС. – 1994. – 328 с.

161. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // *Acta Crystallographica*. – 1967. – Vol. 22. – №1. – Pp. 151-152.
162. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – Vol. 2. – Pp. 65-71.
163. Hill, R.J. The effect of profile step width on the determination of crystal structure parameters and estimated standard deviations by X-ray Rietveld analysis / R.J. Hill, I.C. Madsen // *Journal of Applied Crystallography*. – 1986. – Vol. 19. – Pp. 10-18.
164. ГОСТ 10181-2014 Смеси бетонные. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ. – 2015. – 28 с.
165. ГОСТ Р 59714-2021 Смеси бетонные самоуплотняющиеся. Технические условия. – М.: Российский институт стандартизации. – 2021. – 16 с.
166. Калашников, В.И. Расчет составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов / В.И. Калашников // *Строительные материалы*. – 2008. – №10. – С. 4-6.
167. ГОСТ 310.6-2020 Цементы. Метод определения водоотделения. – М.: Стандартинформ. – 2020. – 7 с.
168. ГОСТ Р 56178-2014 Модификаторы органо-минеральные типа МБ для бетонов, строительных растворов и сухих смесей. Технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2015. – 27 с.
169. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 36 с.
170. ГОСТ 12730.1-2020 Бетоны. Методы определения плотности. – М.: Стандартинформ. – 2021. – 14 с.
171. ГОСТ Р 56687-2015 Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Метод определения сульфатостойкости бетона. – М.: Стандартинформ. – 2019. – 10 с.
172. ГОСТ 12730.5-2018 Бетоны. Методы определения водонепроницаемости. – М.: Стандартинформ. – 2019. – 23 с.

173. Селяев, В.П. Теория эксперимента и статистические методы исследования строительных материалов, изделий, конструкций: учеб. пособие / В.П. Селяев, Т.А. Низина, Ю.А. Ланкина, А.Л. Лазарев. – Саранск: Изд-во. Мордов. ун-та. – 2010. – 156 с.

174. Balykov, A.S. Effects of calcination temperature and time on the physical-chemical efficiency of thermally activated clays in cement systems / A.S. Balykov, T.A. Nizina, V.V. Volodin, V.M. Kyashkin // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1017. – Pp. 61-70.

175. Махмуд, Абу-Хасан. Ионообменные свойства запесоченных глин // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2005. – №2. – С. 74-78.

176. ГОСТ 12730.3-2020 Б. Метод определения водопоглощения. – М.: Стандартинформ. – 2021. – 10 с.

177. Низина, Т.А. Влияние добавок на основе обожжённой глины на прочность модифицированного цементного камня / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков, Л.М. Ошкина, Д.И. Коровкин // Региональная архитектура и строительство. – 2019. – №3(40). – С. 58-68.

178. Володин, В.В. Опыт применения обожжённой глины в качестве минеральной добавки к цементным композитам / В.В. Володин, Т.А. Низина, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всерос. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. – 2018. – С. 36-41.

179. Балыков, А.С. Влияние добавок термоактивированной глины на прочность цементного камня / А.С. Балыков, В.В. Володин, Д.И. Коровкин, Т.А. Низина, Л.М. Ошкина // Огарев-online. – 2019. – №5. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/vliyanie-dobavok-termoaktivirovannoj-gliny-na-prochnost-цементного-камня>.

180. Володин, В.В. Влияние минеральной добавки на основе термоактивированной глины на прочностные характеристики цементных композитов / В.В. Володин, Т.А. Низина, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин // Техническое регулирование в транспортном строительстве. – 2019. – № 6(39). – С. 284-290.

181. Низина, Т.А. Дегидратированная глина как эффективная минеральная добавка для бетонов / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков // Научные технологии и инновации: сборник докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2019. – С. 116-121.

182. Низина, Т.А. Анализ влияния термоактивированных полиминеральных глин на прочностные характеристики цементных композитов / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин, Д.С. Башкаев, М.О. Карабанов // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всерос. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та. – 2019. – С. 200-207.

183. Володин, В.В. Влияние добавок глинистых материалов на прочностные характеристики модифицированного цементного камня / В.В. Володин, А.С. Балыков, Т.А. Низина, Д.И. Коровкин, М.О. Карабанов // Огарев-online. – 2020. – №3. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/vliyanie-dobavok-glinitov-na-prochnostnye-xarakteristiki-modificirovannogo-cementnogo-kamnya>.

184. Ляшенко, Т.В. Методология рецептурно-технологических полей в компьютерном строительном материаловедении / Т.В. Ляшенко, В.А. Вознесенский. – Одесса: Астропринт. – 2017. – 168 с.

185. Гарькина, И.А. Математические методы в строительном материаловедении / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, А.П. Прошин и др. Под ред. В.И. Соломатова. Саратов: Изд-во Саратов. Ун-та. – 2001. – 188 с.

186. Balykov, A.S. Optimization of formulations of cement composites modified by calcined clay raw material for energy efficient building constructions / A.S. Balykov, T.A. Nizina, V.V. Volodin, D.I. Korovkin // 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019). – Switzerland, Cham: Springer International Publishing. – 2019. – Pp. 307-310.

187. Низина, Т.А. Влияние термической активации на пуццолановую активность полиминеральных глин / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: материалы XIV Международной научной конференции молодых ученых. – Пенза: ПГУАС. – 2019. – С. 89-95.

188. Низина, Т.А. Оптимизация составов цементных композитов, модифицированных термоактивированными глинами / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин, М.О. Карабанов // Моделирование и оптимизация строительных композитов: материалы международного семинара. – Одесса, ОДАБА. – 2019. – 130-134.

189. Балыков, А.С. Влияние температуры обжига полиминеральных глин на их активность в цементных системах / А.С. Балыков, Т.А. Низина, В.В. Володин, С.В. Володин // Актуальные вопросы архитектуры и строительства: материалы юбил. Девятой Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 90-летию Мордов. гос. ун-та им. Н.П. Огарёва. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. – 2021. – С. 180-183.

190. Володин, В.В. Анализ минерально-сырьевой базы Республики Мордовия, пригодной для производства активных минеральных добавок / В.В. Володин, Т.А. Низина // Эксперт: теория и практика. – 2023. – №1(20). С. 59-62.

191. Володин, В.В. Активность смешанного цементного вяжущего с добавками термоактивированных глин / В.В. Володин, А.С. Балыков, Т.А. Низина, Д.И. Коровкин, М.О. Карабанов // Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК–2020): сб. материалов Национальной молодёжной научно-технической конференции. – Иваново: ИВГПУ, 2020. – С. 780-783.

192. Вишняков, С.Г. Карбонатные породы и полевое исследование их пригодности для известкования почвы // Карбонатные породы Ленинградской области, Северного края и Карельской АССР. – М.; Л., 1933. – Вып. 2. – С. 3-22.

193. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа. – 1981. – 335 с.

194. Сагдиев, Р.Р. Бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе карбонатно-глинистого сырья с повышенным содержанием карбоната магния / Р.Р. Сагдиев, Н.С. Шелихов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – №2. – С. 194-200.

195. Гуляева, Е.В. Реотехнологические характеристики пластифицированных цементно-минеральных дисперсных суспензий и бетонных смесей для производства эффективных бетонов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Гуляева Екатерина Владимировна. – Пенза, 2012. – 186 с.

196. Низина, Т.А. Кинетика ранних стадий твердения цементных систем с индивидуальными и комплексными добавками на основе термоактивированных полиминеральных глин, карбонатных пород и поликарбоксилатного суперпластификатора / Т.А. Низина, А.С. Балыков, В.В. Володин, Д.И. Коровкин, М.О. Карабанов // Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России: труды научно-практической конференции. – Новокузнецк. – 2019. – С. 174-178.

197. Демьянова, В.С. Методологические и технологические основы производства высокопрочных бетонов с высокой ранней прочностью для беспрогревных и малопрогревных технологий: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Демьянова Валентина Серафимовна. – Пенза. – 2002. – 472 с.

198. Минаков, С.В. Влияние электроповерхностных свойств минеральных добавок на эффективность разжижителей цементных систем: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Минаков Сергей Валерьевич. – Белгород. – 2011. – 132 с.

199. Низина, Т.А. Оценка кинетики твердения цементного камня, модифицированного добавками термоактивированной глины и карбонатных пород / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин // Региональная архитектура и строительство. – 2021. – № 1 (46). – С. 86-94.

200. Nizina, T.A. Structure and properties of cement systems with additives of calcined clay and carbonate rocks / T.A. Nizina, A.S. Balykov, V.V. Volodin, V.M. Kyashkin // Magazine of Civil Engineering. – 2022. – No. 116(8). Article No. 11602.

201. Балыков, А.С. Прочность цементного камня с минеральными добавками на основе обожженной глины и карбонатных пород / А.С. Балыков, Т.А. Низина, В.В. Володин, Д.И. Коровкин // Эксперт: теория и практика. – 2020. – №4 (7). – С. 26-30.

202. Балыков, А.С. Влияние минеральных добавок на основе обожженной глины и карбонатных пород на физико-механические свойства цементного камня / А.С. Балыков, Т.А. Низина, В.В. Володин, Д.И. Коровкин // Долговечность, прочность и механика разрушения строительных материалов и конструкций: материалы Всерос. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та. – 2020. – С. 27-32.

203. Володин, В.В. Оценка достоверности математических моделей для прогнозирования прочности цементного камня, модифицированного добавками термоактивированных глин и карбонатных пород / В.В. Володин // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Качество. Технологии. Инновации». – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин). – 2023. – С. 187-195.

204. Кузнецова, Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – М: Стройиздат. – 1986. – 209 с.

205. Горяйнов, К.Э. Жесткие бетонные смеси и их применение для тонкостенных железобетонных изделий / К.Э. Горяйнов, Н.В. Михайлов // Ин-т техн.-экон. информ. АН СССР. – М.. – 1955. – 56 с.

206. Балыков, А.С. Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны и фибробетоны на основе высоконаполненных модифицированных цементных вяжущих: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Балыков Артемий Сергеевич. – Саранск. – 2018. – 228 с.

207. Шейнфельд, А.В. Влияние температуры на параметры структуры и свойства цементных систем с органоминеральными модификаторами / А.В. Шейнфельд, С.С. Каприелов, И.А. Чилин // Градостроительство и архитектура. – 2017. – Т. 7. – № 1(26). – С. 58-63.

208. Detwiler, R.J. Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete / R. Detwiler, P.K. Mehta // ACI Materials Journal. Nov-Dec. – 1989. – Vol. 86. – №6. – Pp. 609-614.

209. Низина, Т.А. Влияние термоактивированных глин и карбонатных пород на фазовый состав и свойства модифицированного цементного камня / Т.А. Низина, А.С. Балыков, В.В. Володин, В.М. Кяшкин, А.А. Ерофеева // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2019. – №8 (728). – С. 45-55.

210. Бутт, Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов. Учебник для техникумов / Ю.М. Бутт. – М.: Стройиздат. – 1976. – 407 с.

211. Сорокин Е.В. Расчёт и прогнозирование долговечности железобетонных конструкций: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.01 / Сорокин Евгений Вячеславович. – Саранск. – 2014. – 203 с.

212. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов; С. В. Федосов, С. М. Базанов. – Москва: Изд-во Ассоц. строит. вузов. – 2003. – 191 с.

213. ГОСТ 27677-88 Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытания. – М.: Издательство стандартов. – 1988. – 7 с.

214. Федосов, С.В. Кольматация пор при жидкостной коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, А.С. Евсяков // Современные строительные материалы и технологии: Сборник научных статей III Международной конференции, Калининград, 26–29 мая 2020 года / Под редакцией М.А. Дмитриевой. – Калининград: Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта – 2021. – С. 78-86.

215. Рекомендации по подбору составов бетонных смесей для тяжелых и мелкозернистых бетонов. – ФАУ ФЦС, Москва. – 2016. – 100 с.

216. Пат. 2649996 Российская Федерация. Мелкозернистая бетонная смесь / А.С. Балыков, Т.А. Низина; патентообладатели: А.С. Балыков, Т.А. Низина – №2017109608, заяв. 22.03.2017; опубл. 06.04.2018, Бюл. №10 – С. 4.

217. Володин, В.В. Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород / В.В. Володин, Т.А. Низина // Эксперт: теория и практика. – 2023. – №1(20). С. 63-68.

218. Пат. 2778123 Российская Федерация. Мелкозернистая самоуплотняющаяся бетонная смесь / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва». – заявка №2022103662 от 14.02.2022; опубл. 15.08.2022.

219. Максимова, И.Н. Прочность и параметры разрушения цементных композитов / И.Н. Максимова, Н.И. Макридин, В.Т. Ерофеев, Ю.П. Скачков. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. – 2015. – 360 с.

220. Травуш, В.И. Исследование трещиностойкости бетонов нового поколения / В.И. Травуш, Н.И. Карпенко, В.Т. Ерофеев, И.В. Ерофеева, О.В. Тараканов, В.И. Кондращенко, А.Г. Кесарийский // Строительные материалы. – 2019. – №10 – С. 3–11.

221. Коротких, Д.Н. Трещиностойкость современных цементных бетонов (проблемы материаловедения и технологии): Монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2014. – 141 с.

222. Макридин, Н.И. Структура и механические свойства цементных дисперсных систем: монография / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова. – Пенза: ПГУАС. – 2013. – 340 с.

223. Макридин, Н.И. Структурообразование и конструкционная прочность цементных композитов [Электронный ресурс]: монография // Н.И. Макридин, Е.В. Королев, И.Н. Максимова. – М.: Изд-во МИСИ – МГСУ, 2017. – 153 с.

224. Баженов, Ю.М. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы / Ю.М. Баженов, Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы. – 2014. – № 3. – С. 6–14.

225. Пухаренко, Ю. В. Исследование процесса деформирования бетона, армированного низко модульной фиброй / Ю.В. Пухаренко, Д.А. Пантелеев, М.И. Жаворонков // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования Российской академии архитектуры и строительных наук по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2019 году: Сборник научных трудов РААСН / Российская академия архитектуры и строительных наук. Том 2. – Москва: Издательство АСВ. – 2020. – С. 358-366.

226. Макридин, Н.И. Структура, деформативность, прочность и критерии разрушения цементных композитов / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, А.П. Прошин, Ю.А. Соколова, В.И. Соломатов. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2001. – 280 с.

227. Коротких, Д.Н. Закономерности разрушения структуры высокопрочных цементных бетонов на основе анализа полных равновесных диаграмм их деформирования. Ч. 1 // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2012. Вып. 26. – С. 56–67.

228. Макридин, Н.И. Комплексная оценка механического поведения заполнителей бетона из горных пород / Н.И. Макридин, Ю.П. Скачков, И.Н. Максимова, И.А. Суров // Региональная архитектура и строительство. – 2012. – №3(14). – С. 18-25.

229. Макридин, Н.И. Комплексная оценка механического поведения заполнителей бетона из горных пород. Ч. 2. Идентификация процесса разрушения / Н.И. Макридин, Ю.П. Скачков, И.Н. Максимова, И.А. Суров // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №2(16). – С.4-12.

230. Ленг, Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице / Ф.Ф. Ленг; пер. с англ. под ред. Г.П. Черепанова // Композиционные материалы. Т. 5. Разрушение и усталость. – М.: Мир, 1978. – С. 9–57.

231. Griffith, A.A. The phenomena of rupture and flow in solids / A.A. Griffith // Phil. Trans. Roy. Sac. of London, A221. – 1921. – Pp. 163-197.

232. Irwin, G.R. Fracture: Handbuch der Physik / G.R. Irwin // Berlin: Springer verlag. – 1958. – 551 p.

233. Orawan, E. Energy criteria of fracture / E. Orawan // – Wel. Res. Suppl. – 1955. – Pp. 157-172.

234. Ентов, В.М. О роли структуры материала в механике разрушения / В.М. Ентов // Механика твёрдого тела. – 1976. – №3. – С. 110-118.

235. Зайцев, Ю.В. К нормированию значений K_{Ic} для мелкозернистых бетонов / Ю.В. Зайцев, М.Б. Казацкий, Г.Ф. Цавава // Бетон и железобетон. – 1984. – № 6. – С. 23-24.

236. Красновский, Р.О. Методы изучения медленного роста трещин в бетоне / Р.О. Красновский, К.Л. Ковлер // Бетон и железобетон. – 1984. – №12. – С. 34-36.

237. Панасюк, В.В. Оценка трещиностойкости цементного бетона по вязкости разрушения / В.В. Панасюк, Л.Т. Бережницкий, В.М. Чубриков // Бетон и железобетон. – 1981. – №2. – С. 19-20.

238. Чернышов, Е.М. Структурные факторы управления сопротивлением разрушению силикатных автоклавных материалов при силовом нагружении / Е.М. Чернышов, Е.И. Дьяченко // Эффективные композиты. – Воронеж. – 1989. – С. 75-79.

239. Шевченко, В.И. Энергетический подход к оценке вязкости разрушения цементного камня и бетона / В.И. Шевченко // Бетон и железобетон. – 1985. – №1. – С. 35-36.

240. Перфилов, В.А. Научно-экспериментальные основы оптимизации состава, структуры и механических свойств бетонов по параметрам трещиностойкости и акустической эмиссии: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Перфилов Владимир Александрович. – Пенза. – 2005. – 36 с.

241. Коротких, Д.Н. Повышение прочности и трещиностойкости структуры современных цементных бетонов: проблемы материаловедения и технологии: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Коротких Дмитрий Николаевич. – Воронеж. – 2014. – 354 с.

242. Коротких, Д.Н. Закономерности разрушения структуры высокопрочных цементных бетонов на основе анализа полных равновесных диаграмм их деформирования (часть 1) / Д.Н. Коротких // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2012. – № 26(45). – С. 56-67.

243. Садовская, Е.А. Расчет коэффициента интенсивности напряжения при нормальном отрыве по прочности на растяжение при изгибе / Е.А. Садовская, С.Н. Леонович // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. – 2022. – № 8. – С. 27-31.

244. Леонович, С.Н. Прочность, трещиностойкость и долговечность конструкционного бетона при температурных и коррозионных воздействиях: монография: в 2ч. Ч.1 / С.Н. Леонович, Д.А. Литвиновский, О.Ю. Чернякевич, А.В. Степанова. – Минск: БНТУ. – 2016. – 393 с.

245. Саденко, Д.С. Исследование трещиностойкости бетона с добавкой хризотила и суперпластификатора / Д.С. Саденко, Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин // Современные научные исследования и инновации. – 2015. – № 1-1(45). – С. 127-130.

246. ГОСТ 29167-2021 Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. – М.: Российский институт стандартизации. – 2022. – 16 с.

247. Федосов, С.В. Вопросы прогнозирования долговечности строительных конструкций / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, М.Е. Шестеркин // Строительство и реконструкция. – 2011. – №5(37). – С. 63-69.

248. СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии. – М.: Стандартинформ. – 2017. – 116 с.

249. Фаликман, В.Р. Новые эффективные высокофункциональные бетоны / В.Р. Фаликман // Бетон и железобетон. Оборудование. Материалы. Технологии. – 2011. – №2. – С. 78-84.

Акты опытно-производственного апробирования

Общество с ограниченной ответственностью «СТРОЙБЕТОН»

ИНН 1328007263, КПП 132801001, 430031 Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Лихачева 35Б
р/счет 40702810323000019186, ПОВОЛЖСКИЙ ФИЛИАЛ АО "РАЙФФАЙЗЕНБАНК"
Н.Новгород БИК 042202847, к/счет 30101810300000000847
ОГРН 1131328000616, ОКПД 65, ОКФС 16, ОКПО 2925447
Ст. Саранск КБШ код 641608
Телефон 834-2-55-37-94, электронная почта 300-751@mail.ru

№3 от 15.03.2022 г.

АКТ

опытно-производственного апробирования мелкозернистых бетонов с минеральными добавками на основе дегидратированных полиминеральных глин и карбонатных пород

Мы, нижеподписавшиеся, директор ООО «СтройБетон» Моисеева Г.А, технолог БСУ ООО «СтройБетон» Луконина Л.Ю., профессор кафедры «Строительные конструкции» ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» Низина Т.А., инженер научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» Володин В.В., составили настоящий акт о том, что нами было произведено опытно-производственное апробирование составов мелкозернистых бетонов с комплексными модификаторами на основе дегидратированных полиминеральных глин и карбонатных пород, разработанных на кафедре «Строительные конструкции» ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» Низиной Т.А. и Володиным В.В. Состав бетонной смеси содержит: портландцемент ЦЕМ I 42,5Б производства АО «Мордовцемент»; песок Болотниковского месторождения Республики Мордовия с модулем крупности 1,8; минеральную добавку на основе термоактивированной смеси Никитской глины и Атемарского известняка; суперпластификатор Melflux 5581 F; воду.

Изготовленные мелкозернистые бетонные смеси были использованы для устройства бетонного монолитного покрытия пола складского помещения, расположенного на территории ООО «СтройБетон», площадью 100 м². Мелкозернистые бетоны с минеральными добавками на основе дегидратированных полиминеральных глин и карбонатных пород обладают комплексом следующих физико-механических характеристик: предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток – 66,1 МПа; предел прочности на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток – 8,3 МПа; плотность бетона после твердения в нормальных влажностных условиях в возрасте 28 суток – 2281 кг/м³.

Директор ООО «СтройБетон»

Технолог БСУ ООО «СтройБетон»

Профессор кафедры «Строительные конструкции»
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»

Инженер научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»



Г.А.Моисеева

Л.Ю. Луконина

Т.А. Низина

В.В. Володин

Общество с ограниченной ответственностью «СпецСтройБетон»

117292, Москва г, ул. Ивана Бабушкина, дом № 17, корпус 2, этаж Подвал, помещение I, комната 4Б
ИНН 7728446731, КПП 772801001, ОГРН 1187746831018
р/с 40702810739000004377 в МОРДОВСКОМ ОТДЕЛЕНИИ №8589 ПАО СБЕРБАНК
к/с 30101810900000000750, БИК 048952615

№5 от 29.04.2022 г.

АКТ

выпуска опытной партии бетонной смеси, модифицированной добавкой на основе термоактивированных глинистых пород

Комиссия в составе: представители от ООО «СпецСтройБетон»
генеральный директор А.А. Гушеваров
технолог БСУ О.А. Юрасова
представители от МГУ им. Н.П. Огарёва
д-р техн. наук, профессор Т.А. Низина,
инженер В.В. Володин

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что в апреле 2022 года предприятием ООО «СпецСтройБетон» была произведена опытная партия самоуплотняющейся мелкозернистой бетонной смеси, модифицированной добавкой на основе термоактивированных глинистых пород, общим объёмом 30 м³ следующего состава:

- портландцемент ЦЕМ I 42,5Б – 646 кг/м³;
- песок с модулем крупности 1,8 – 1399 кг/м³;
- минеральная добавка на основе термоактивированной полиминеральной глины – 114 кг/м³;
- суперпластификатор Melflux 5581 F – 7,6 кг/м³;
- вода – 220 кг/м³.

Основные физико-технические свойства самоуплотняющейся мелкозернистой смеси и полученного на её основе мелкозернистого бетона: расплыв стандартного конуса – 600 мм; предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток – 74,3 МПа; предел прочности на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток – 8,6 МПа; плотность бетона после твердения в нормальных влажностных условиях в возрасте 28 суток – 2301 кг/м³.

Приготовленная опытная партия самоуплотняющейся мелкозернистой смеси применялась компанией ООО «СпецСтройБетон» для устройства бетонного монолитного покрытия пола складского помещения площадью – 150 м² расположенного на территории ООО «СпецСтройБетон».

Генеральный директор ООО «СпецСтройБетон»

Технолог БСУ ООО «СпецСтройБетон»

Профессор кафедры строительных конструкций,
д.т.н.

Инженер научно-исследовательской лаборатории
эколого-метеорологического мониторинга,
строительных технологий и экспертиз



А.А. Гушеваров

О.А. Юрасова

Т.А. Низина

В.В. Володин

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»
Доктор филологических наук, доцент*А.Ю. Маслова*
А.Ю. Маслова
«15» *марта* 2023 г.**СПРАВКА****о внедрении результатов диссертационной работы
в учебный процесс**

Результаты диссертационной работы Володина Владимира Владимировича на тему «Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с модификаторами на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород» используются в учебном процессе института архитектуры и строительства Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 «Строительство» (профиль «Промышленное и гражданское строительство»), магистров по направлению 08.04.01 «Строительство» (профиль «Фундаментальные основы прогнозирования и повышения надёжности, долговечности строительных материалов, конструкций зданий и сооружений») и специалистов по направлению 08.05.01 «Строительство уникальных зданий и сооружений» (профиль «Строительство высотных и большепролетных зданий и сооружений»).

В программах преподавания лекционных, практических и лабораторных занятий по отдельным дисциплинам используются следующие результаты, полученные в диссертационном исследовании:

1. Результаты теоретических и экспериментальных исследований мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками на основе дегидратированных полиминеральных глин и карбонатных пород, включены в программы бакалавриата и специалитета – для дисциплины «Железобетонные и каменные конструкции»;

2. Результаты коррозионных испытаний мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками на основе дегидратированных полиминеральных глин и карбонатных пород включены в программу магистратуры (профиль «Фундаментальные основы прогнозирования и повышения надёжности, долговечности строительных материалов, конструкций зданий и сооружений») для дисциплин «Сопротивление

железобетонных конструкций силовым, химическим и температурным воздействиям», «Фундаментальные основы сопротивления материалов химическим и физическим воздействиям»;

3. Методика разработки и анализа экспериментально-статистической модели, описывающей влияние концентрации обожженной глины, вводимой взамен цемента, а также температуры и длительности обжига на изменение свойств модифицированного цементного камня включены в программы бакалавриата, специалитета и магистратуры для дисциплины «Теория эксперимента».

Заведующий кафедрой «Строительные конструкции»
академик РААСН, д-р. техн. наук, профессор



В.П. Селяев

Председатель учебно-методической комиссии
института архитектуры и строительства,
канд. техн. наук, доцент



А.В. Дергунова

**Полные равновесные диаграммы деформирования
мелкозернистых цементных бетонов**

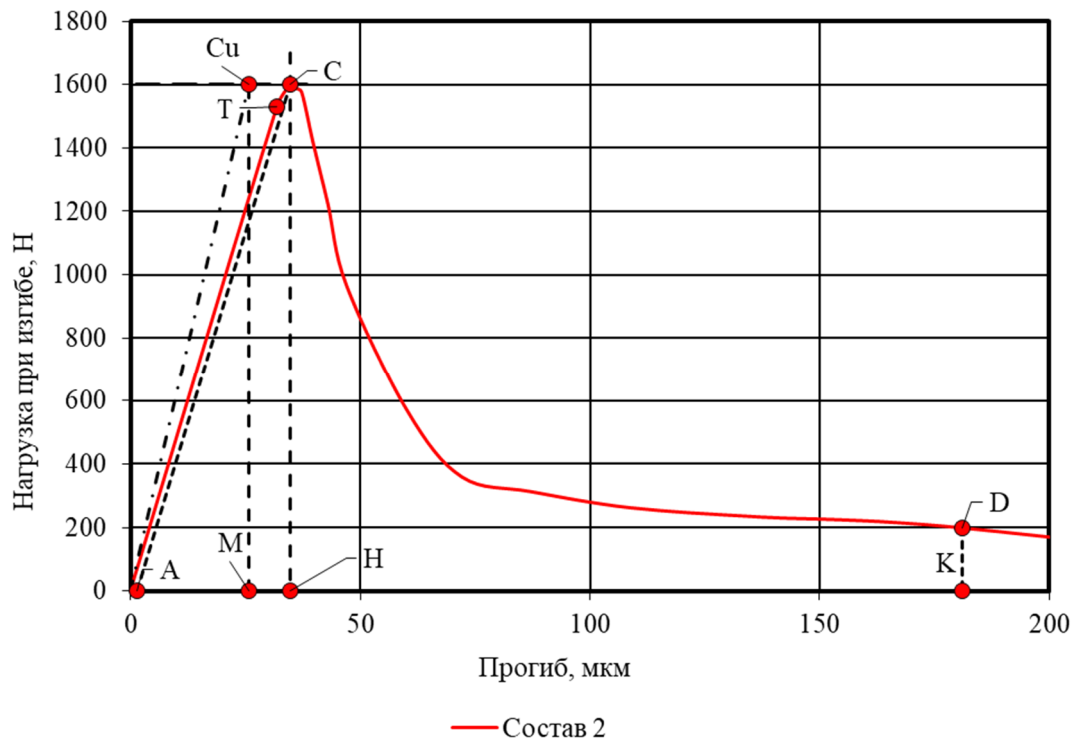


Рисунок В.1 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №2 (нумерация согласно таблице 5.1)

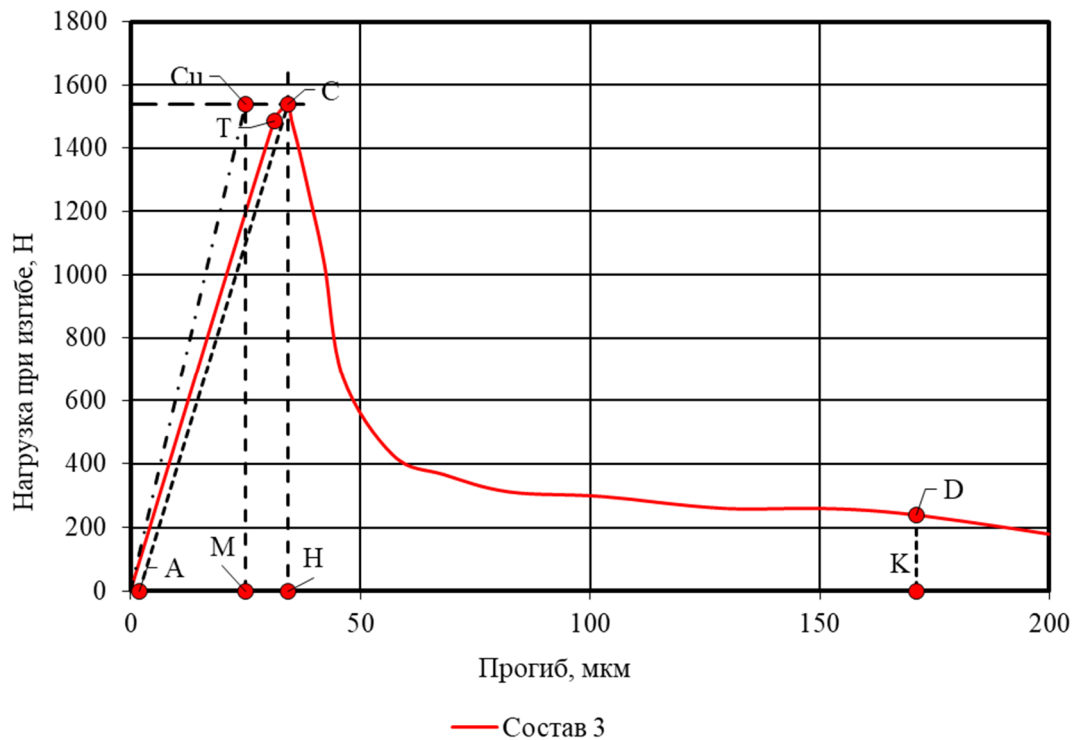


Рисунок В.2 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №3 (нумерация согласно таблице 5.1)

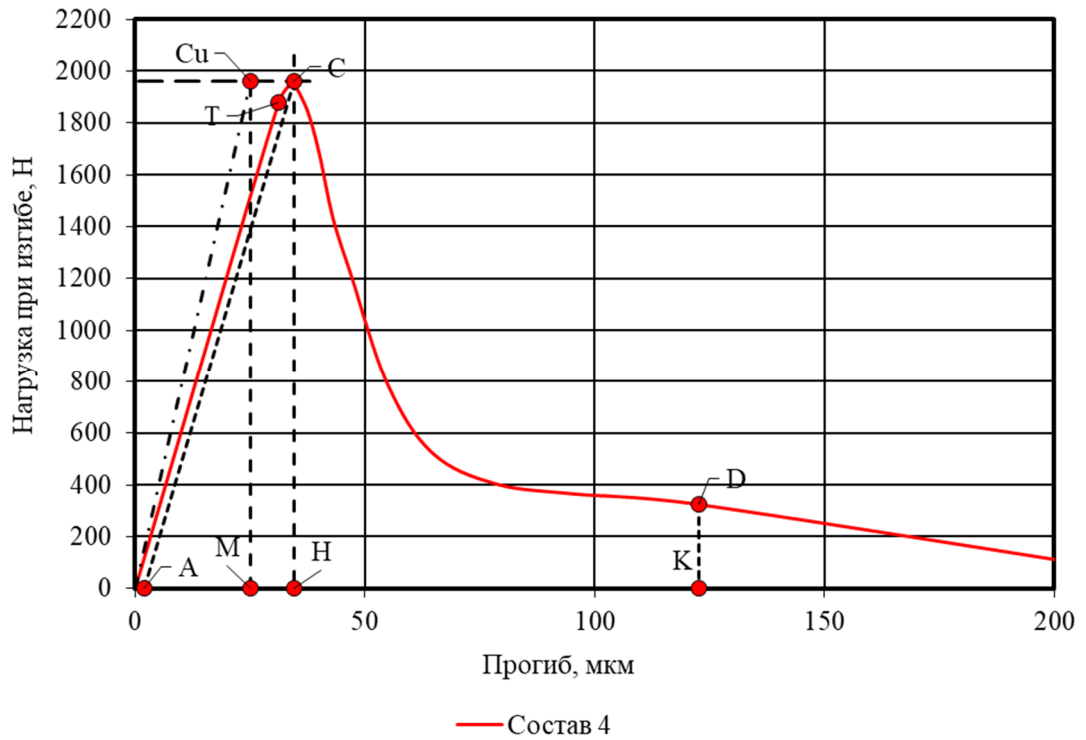


Рисунок В.3 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №4 (нумерация согласно таблице 5.1)

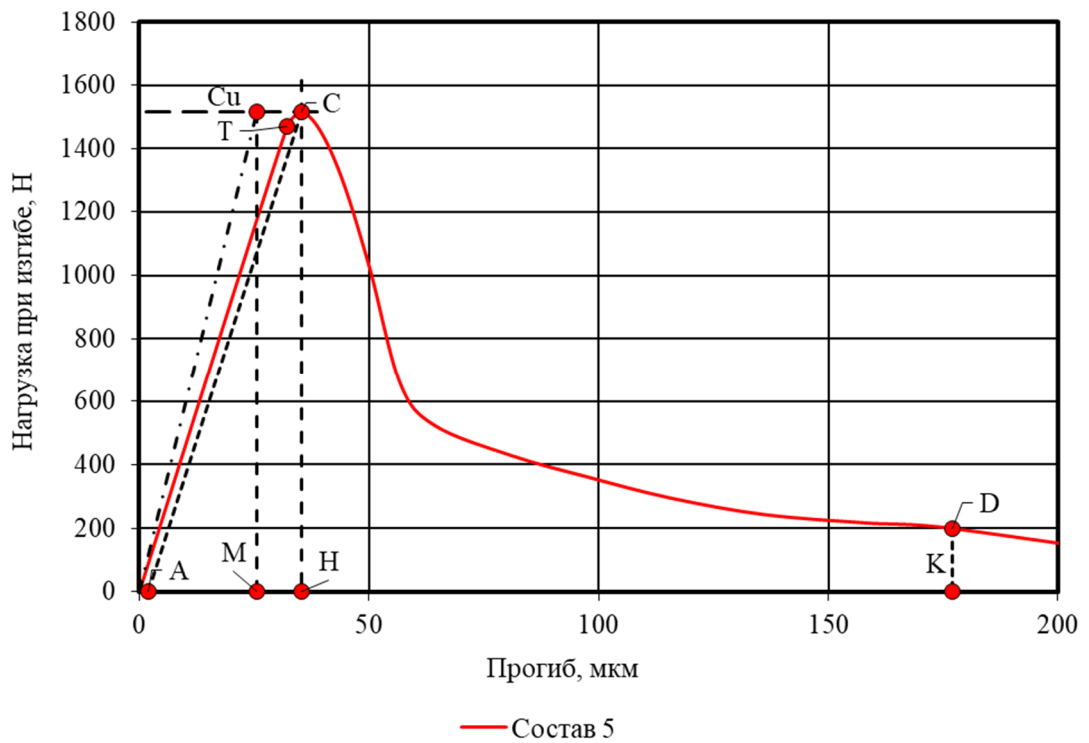


Рисунок В.4 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №5 (нумерация согласно таблице 5.1)

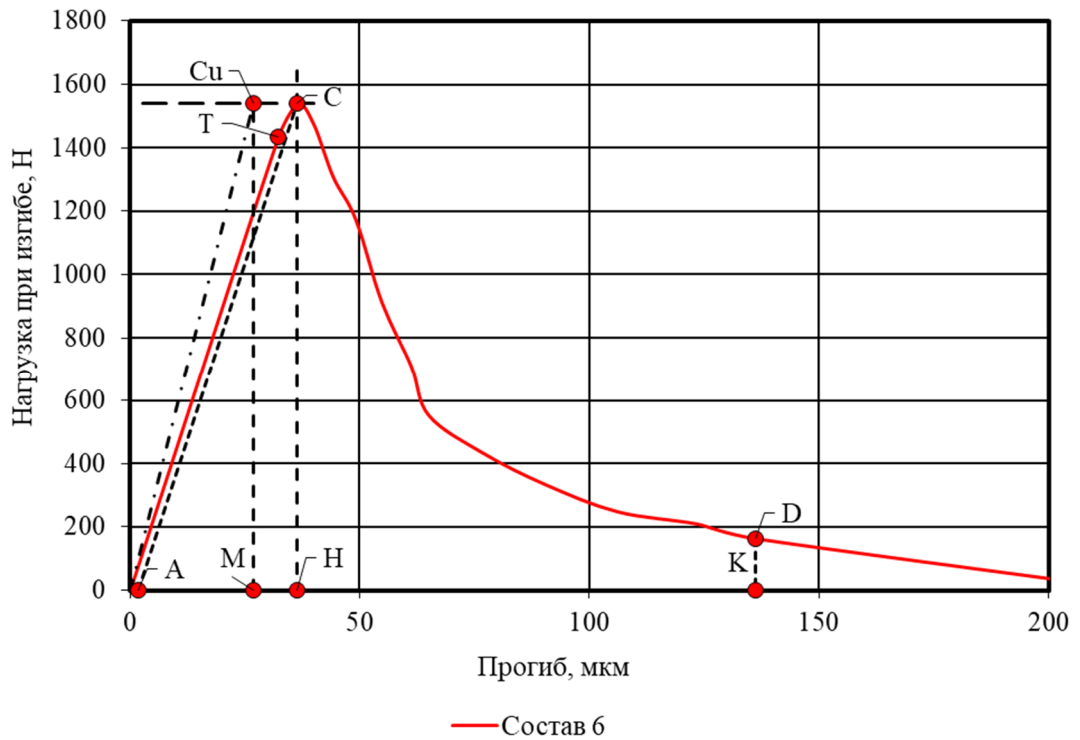


Рисунок В.5 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №6 (нумерация согласно таблице 5.1)

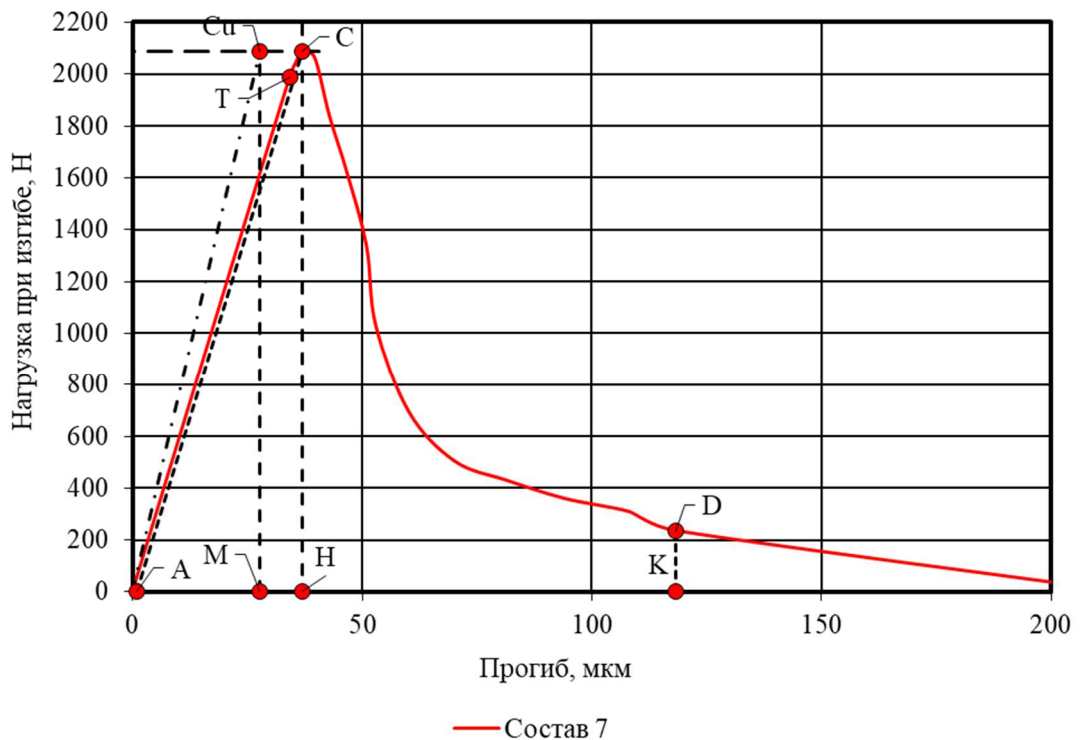


Рисунок В.6 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №7 (нумерация согласно таблице 5.1)

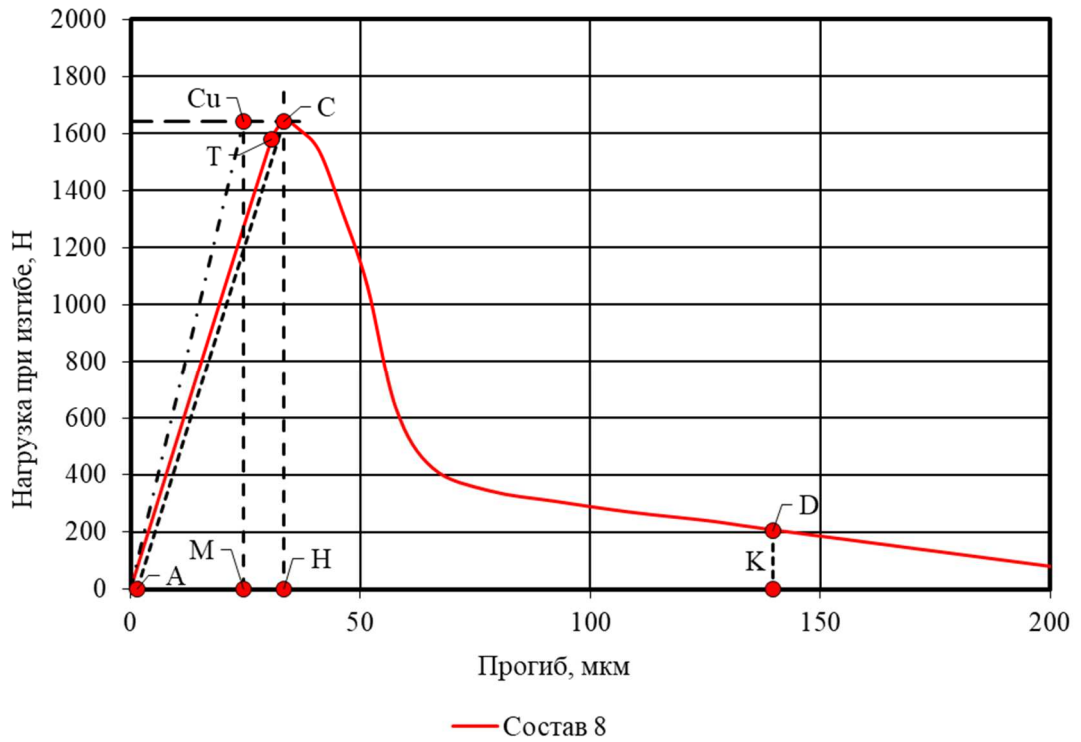


Рисунок В.7 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №8 (нумерация согласно таблице 5.1)

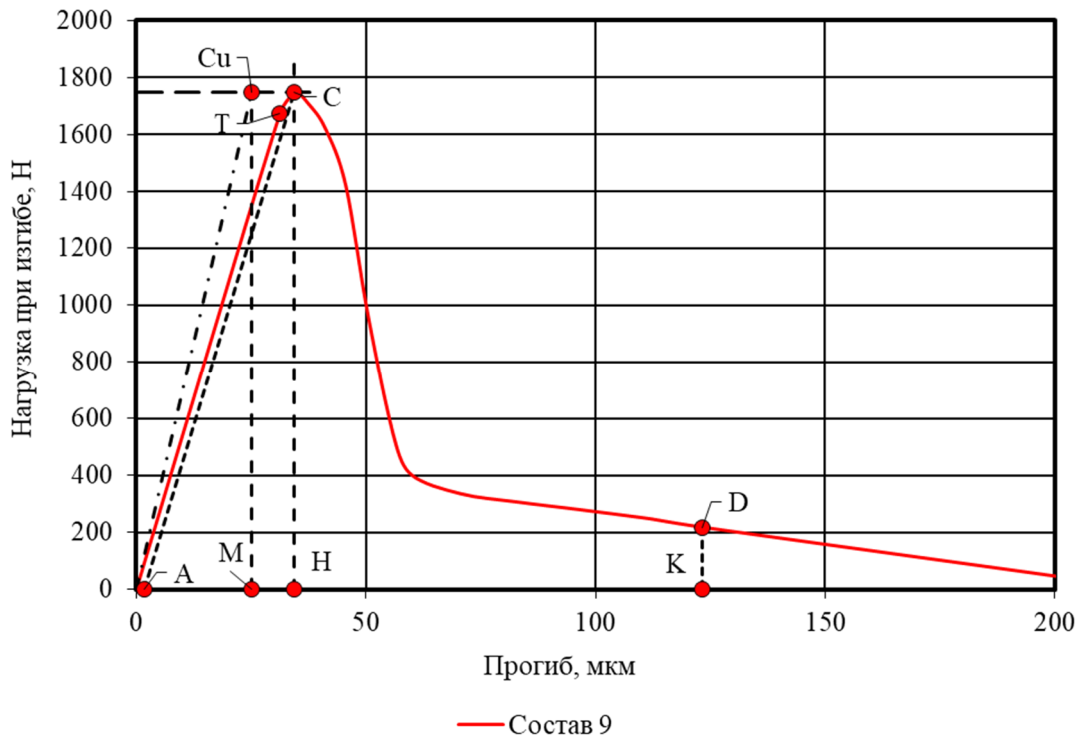


Рисунок В.8 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №9 (нумерация согласно таблице 5.1)

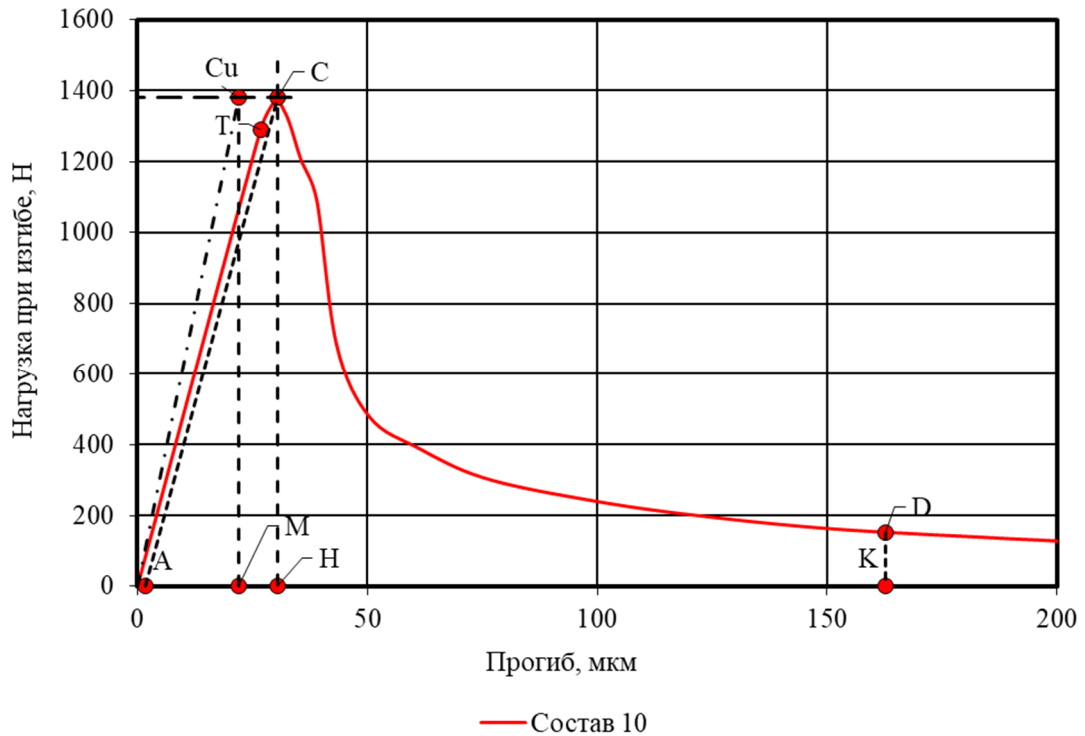


Рисунок В.9 – Расчетная равновесная диаграмма деформирования мелкозернистого цементного бетона состава №10 (нумерация согласно таблице 5.1)

Числовые значения характеристических точек полных равновесных диаграмм деформирования мелкозернистых цементных бетонов представлены в таблице В.1.

Таблица В.1. Исходные данные для определения характеристик трещиностойкости исследуемых бетонов (нумерация составов согласно таблицы 5.1)

№ сос- тава	Координаты характеристических точек							
	точка C		точка T		точка D		точка C_u^c	
	$F_C,$ Н	$V_C,$ м	$F_T,$ Н	$V_T,$ м	$F_D,$ Н	$V_D,$ м	$F_{C_u^c},$ Н	$V_{C_u^c},$ м
1(K1)	1500,3	$31,7 \cdot 10^{-3}$	1455,0	$28,4 \cdot 10^{-3}$	171,7	$164,5 \cdot 10^{-3}$	171,7	$164,5 \cdot 10^{-3}$
2	1599,7	$34,8 \cdot 10^{-3}$	1531,6	$31,9 \cdot 10^{-3}$	198,4	$181,1 \cdot 10^{-3}$	198,4	$181,1 \cdot 10^{-3}$
3	1539,0	$34,3 \cdot 10^{-3}$	1486,7	$31,3 \cdot 10^{-3}$	240,2	$171,0 \cdot 10^{-3}$	240,2	$171,0 \cdot 10^{-3}$
4(K2)	1960,6	$34,5 \cdot 10^{-3}$	1880,0	$31,2 \cdot 10^{-3}$	323,3	$122,7 \cdot 10^{-3}$	323,3	$122,7 \cdot 10^{-3}$
5	1515,1	$35,2 \cdot 10^{-3}$	1469,2	$32,2 \cdot 10^{-3}$	198,5	$177,1 \cdot 10^{-3}$	198,5	$177,1 \cdot 10^{-3}$
6	1540,8	$36,3 \cdot 10^{-3}$	1432,6	$32,2 \cdot 10^{-3}$	163,2	$136,1 \cdot 10^{-3}$	163,2	$136,1 \cdot 10^{-3}$
7(K3)	2089,4	$37,0 \cdot 10^{-3}$	1988,8	$34,2 \cdot 10^{-3}$	235,5	$118,2 \cdot 10^{-3}$	235,5	$118,2 \cdot 10^{-3}$
8	1643,9	$33,3 \cdot 10^{-3}$	1579,0	$30,7 \cdot 10^{-3}$	207,3	$139,7 \cdot 10^{-3}$	207,3	$139,7 \cdot 10^{-3}$
9	1747,0	$34,4 \cdot 10^{-3}$	1671,7	$31,2 \cdot 10^{-3}$	218,3	$123,1 \cdot 10^{-3}$	218,3	$123,1 \cdot 10^{-3}$
10(K4)	1380,7	$30,4 \cdot 10^{-3}$	1289,9	$26,7 \cdot 10^{-3}$	151,6	$162,7 \cdot 10^{-3}$	151,6	$162,7 \cdot 10^{-3}$

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2778123

Мелкозернистая самоуплотняющаяся бетонная смесь

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва" (RU)*

Авторы: *Низина Татьяна Анатольевна (RU), Володин Владимир Владимирович (RU), Балыков Артемий Сергеевич (RU), Коровкин Дмитрий Игоревич (RU)*

Заявка № **2022103662**
 Приоритет изобретения **14 февраля 2022 г.**
 Дата государственной регистрации
 в Государственном реестре изобретений
 Российской Федерации **15 августа 2022 г.**
 Срок действия исключительного права
 на изобретение истекает **14 февраля 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
 по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
 Сертификат 68b80077e14e40f0a94e6bd24145d5c7
 Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
 Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

