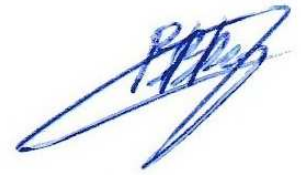


На правах рукописи



ВОЛОДИН ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

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

2.1.5. Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза 2023

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

Научный руководитель: советник РААСН,
доктор технических наук, профессор
Низина Татьяна Анатольевна

Официальные оппоненты: **Недосеко Игорь Вадимович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»,
профессор кафедры «Строительные
конструкции»

Загороднюк Лилия Хасановна,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Белгородский
государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова»,
профессор кафедры «Строительное
материаловедение, изделия и конструкции»

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ивановский
государственный политехнический
университет», г. Иваново

Защита состоится 22 июня 2023 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета 24.2.356.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, дом 28, корпус 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/24-2-356-01/121-0405-volodin-vladimir-vladimirovich>.

Автореферат разослан 22 апреля 2023 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Снежкина
Ольга Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность 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 объёмов, но и снижения себестоимости производства строительных материалов, изделий и конструкций.

Несмотря на рост объёма 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 жильё: 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, метакаолин, золы, доменные гранулированные шлаки). Наиболее перспективными для средней полосы России, в том числе Республики Мордовия (РМ), 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. Кинда, 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 $2,4 \div 2,6$ раза, а также снижению высокоосновных гидросиликатов кальция и портландита (на $6 \div 41$ и $25 \div 27$ % 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 термоактивированного 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 об-

жиги полиминеральных глин, а также комплексов глинистых и карбонатных пород РМ – 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 метакаолин 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 исследовательский 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 международных и всероссийских научно-технических конференциях: «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций» (г. Саранск, 2018, 2019, 2020); «Наукоемкие 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.

Теоретические положения диссертационной работы, а также результаты экспериментальных исследований 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»).

Личный вклад автора заключается в разработке минеральных добавок на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород РМ, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе по результатам обзора научно-технической и нормативной литературы установлено, что комплексное модифицирование цементных систем

активными минеральными добавками, получаемыми на основе местных сырьевых ресурсов, в том числе полиминеральных глин и карбонатных пород, является перспективным направлением повышения эффективности мелкозернистых цементных бетонов. **Рабочая гипотеза** исследования 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 сменить баланс между гидратными фазами модифицированного цементного камня в сторону увеличения низкоосновных гидросиликатов кальция, что, как следствие, при использовании оптимальных концентраций добавок в составе мелкозернистых бетонов будет способствовать повышению их физико-механических и реотехнологических характеристик.

Во второй главе приведены основные характеристики применяемых материалов, описаны методы планирования и проведения экспериментальных исследований, реализованные с использованием аттестованного оборудования и стандартных методик, соответствующих требованиям нормативной документации РФ. Исследования проводились на портландцементе класса ЦЕМ I 42,5Б производства АО «Мордовцемент» и ЦЕМ I 42,5Н АО «Серебряковцемент», отвечающих требованиям ГОСТ 31108-2020. В качестве заполнителя использовались следующие виды песка: стандартный монофракционный Вольский песок; песок Вьяского месторождения Республики Мордовия с нормированным зерновым составом, соответствующим требованиям ГОСТ 6139-2020 к монофракционным пескам; песок Болотниковского месторождения РМ с модулем крупности $M_{кр}=1,8$ (ООО «Неон-Строй»). В качестве пластифицирующих добавок использовались: Melflux 5581 F, STACHEMENT 2000, «ХИДЕТАЛ-ГП-9» бета «Г», ReoTeck AS1000, SikaPlast® E-4 и СП-3. Для оценки эффективности разрабатываемых добавок по сравнению с промышленно-выпускаемыми минеральными компонентами бетонных смесей применялся метакаолин марки МКЖЛ-2 производства ООО «Пласт-Рифей» ($S_{уд.} = 16500 \text{ см}^2/\text{г}$). В качестве исходного сырья для получения минеральных добавок использовались глинистые (Старошайговского, Макаровского, Рузаевского, Саранского, Никитского и Кочкушского месторождений) и карбонатные (Атемарского и Ельниковского месторождений) породы РМ.

Химический состав глинистых и карбонатных пород исследовался методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа с помощью последовательного рентгенофлуоресцентного волнового спектрометра ARL Perform'X 4200 (Rh K_{α} -излучение). Минералогический состав изучался с применением метода порошковой рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ (РФА)) 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. Анализ процессов дегидратации глинистых минералов производился с применением метода синхронного термического анализа (СТА) объединением методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) с помощью термогравиметрического анализатора TGA/DSC1 (Швейцария).

Исследование реологических показателей бетонных смесей, в том числе самоуплотняющихся, осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 10181-2014 и ГОСТ Р 59714-2021. Пластическая прочность определялась методом конического пластометра. 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 и ГОСТ 10180-2012.

В третьей главе представлены результаты исследования свойств цементных композитов, модифицированных добавками термоактивированных глинистых пород. Согласно результатам химического анализа глин шести различных месторождений установлено преобладание в их составах оксидов кремния, алюминия и железа (мас. %): SiO₂ – 53,80÷67,77; Al₂O₃ – 13,29÷16,27; Fe₂O₃ – 4,54÷17,28. Из анализа качественного и количественного фазового состава исследуемых глин выявлено (таблица 1), что глинистые породы РМ являются полиминеральными – фазовый состав представлен преимущественно минералами иллитовой (гидрослюдой) и каолинитовой групп, модификациями кварца и полевыми шпатами. С учетом наибольшей суммарной концентрации наиболее реакционноспособных минералов каолинита и иллита в фазовом составе глин Никитского и Старошайговского месторождений, данные глинистые породы были отобраны для дальнейших исследований.

Анализ процессов дегидратации минералов глин Никитского (ГН) и Старошайговского (ГС) месторождений позволил выявить ряд эндотермических эффектов, в частности: 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); 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, соответственно, 495 и 680, 485 и 650 °С). Характерное для ГН повышенное содержание свободных гидроокисей железа (17,28 %) 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 1, а). При этом, согласно кривым обезвоживания ТГ и ДТГ, большая потеря массы в интервале температур 400÷550 °С

для глины Никитского месторождения, что свидетельствует о повышенном суммарном содержании минералов иллитовой и каолинитовой групп в её фазовом составе по сравнению со Старошайговской, что согласуется с данными таблицы 1.

Таблица 1 – 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>			58,8	74,4	65,9	63,4	34,0	61,6
<i>Каолинит + иллит</i>			41,2	25,6	34,1	36,6	62,9	37,4

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 1, а) наблюдается размытый экзоэффект с пиком в районе $905 \div 915$ °С, который может характеризовать образование из дегидратированного каолинита силлиманита или муллита. По результатам термического анализа выявлена температура обжига ($400 \div 800$ °С) для проведения дальнейших экспериментальных исследований, соответствующая процессам начальной перестройки кристаллической структуры глинистых минералов каолинитовой и иллитовой групп, связанной с их дегидроксилированием, что способствует переходу указанных фаз в активную форму.

Для выявления оптимального баланса в системе «время помола (энерготраты) – дисперсность частиц – выход порошка по массе» с помощью метода лазерной дифракции был изучен гранулометрический состав (рисунок 2) термоактивированных глин Никитского (ТГН) и Старошайговского (ТГС) месторождений. Длительность помола составляла, соответственно, 1 и 2 часа после обжига

при температуре 700 °С с изотермической выдержкой в течение двух часов. Установлены следующие диапазоны размеров частиц для ТГН и ТГС: 0,2÷15,3 и 0,3÷45,9 мкм при среднем объемном диаметре частиц (d_{50}) 3,8 и 5,7 мкм соответственно.

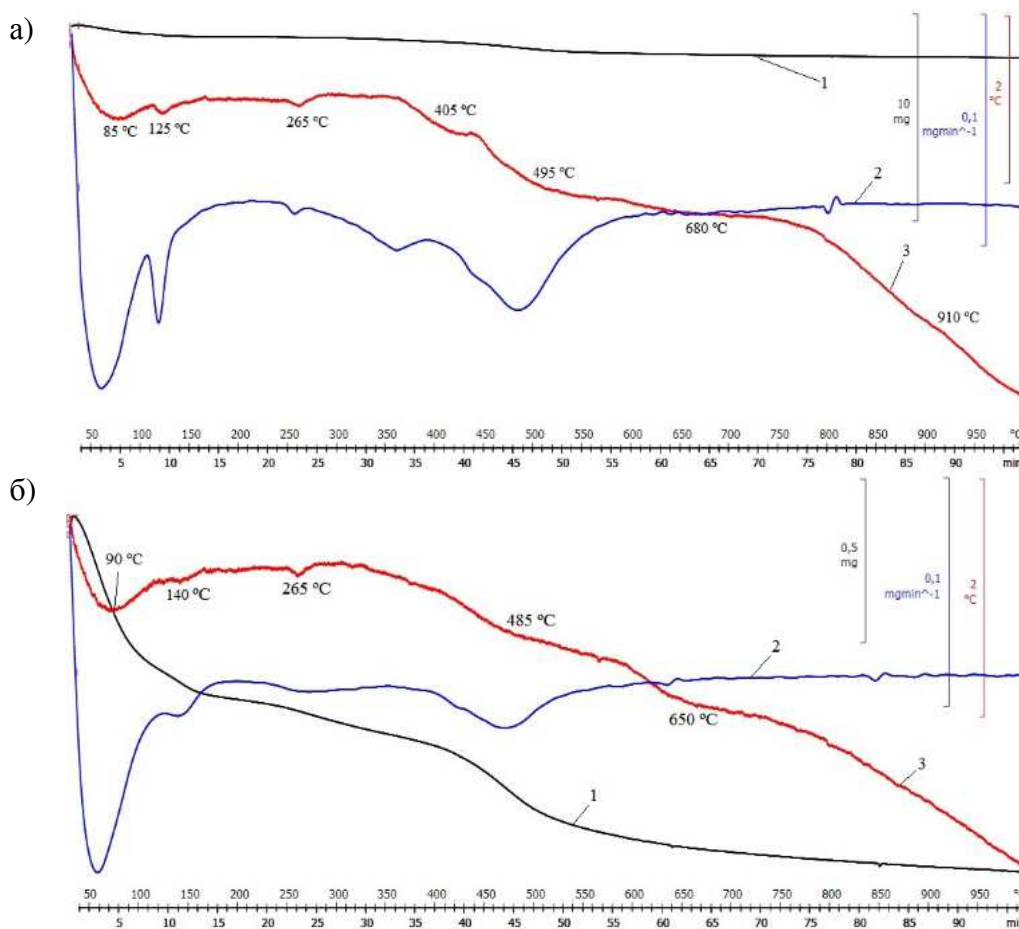


Рисунок 1 – Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошков Никитской (а) и Старошайговской (б) глины

Установлено, что водопотребность цементного теста при введении в состав 10 % по массе ТГН и ТГС (700 °С с изотермической выдержкой в течение двух часов), измельченных до удельной поверхности ($S_{уд.}$), соответственно, 4950 и 7800 см²/г (0,5 и 1 час помола ТГН) и 3100 и 5200 см²/г (0,5 и 2 часа помола ТГС), повышается на 5÷6 % (ТГС) и 7÷8 % (ТГН). Введение обожженных глин приводит к уменьшению коэффициента водоотделения цементного теста по объему, достигающему для добавки ТГН 13÷14 %, ТГС – 4÷10 %. Повышение водопотребности и водоудерживающей способности цементных систем с термоактивированными глинами объясняется особенностью фазового состава глинистых минералов с ярко выраженными ионообменными свойствами, что предопределяет повышенную сорбционную способность данного вида модификаторов.

На основе D-оптимального плана изучено изменение физико-механических показателей цементного камня, модифицированного минеральной добавкой на основе глины Старошайговского месторождения в зависимости от режима обжига (температура обжига 400, 600 и 800 °С; длительность – 2, 3 и 4 часа) и доли вводимой добавки (от 0 до 18 % от массы вяжущего). Экспериментально подтверждено повышение свойств цементных композитов (до 25 и 34 % для предела

прочности и модуля упругости при сжатии соответственно; 17 % – предела прочности на растяжение при изгибе) как за счёт введения добавок на основе термоактивированных глинистых пород, так и за счёт оптимизации режима обжига.

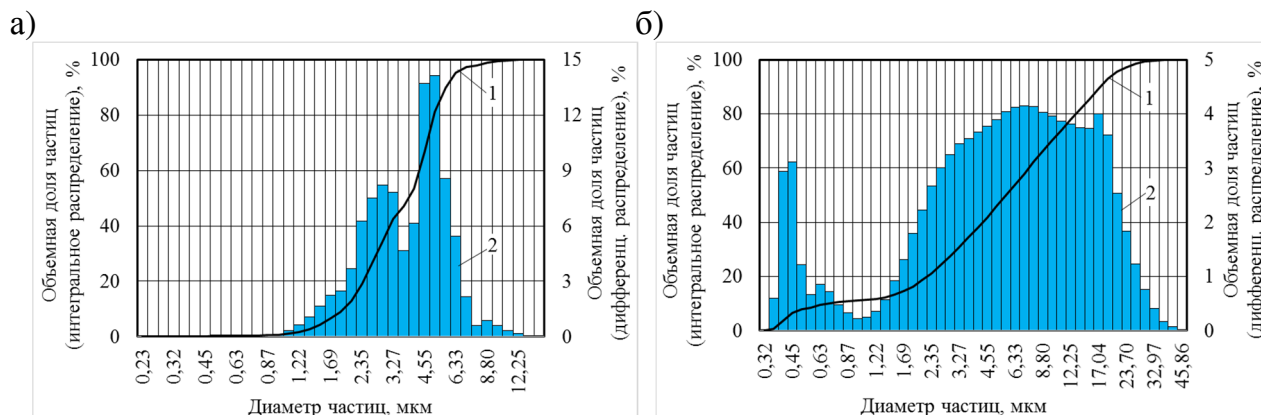


Рисунок 2 – Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые объемного распределения частиц порошков термоактивированной Никитской (а) и Старошайговской (б) глин

С целью установления наиболее эффективных концентраций разрабатываемых добавок, а также режимов их обжига, дальнейший анализ изменения упругопрочностных характеристик модифицированного цементного камня в возрасте 28 суток производился для двух вариантов: 1 – относительно контрольного немодифицированного состава; 2 – относительно составов цементного камня, содержащих минеральную добавку на основе необожженной ГС при той же концентрации вводимых добавок. На основе методов экспериментально-статистического моделирования и скаляризации проведена многокритериальная оптимизация составов модифицированного цементного камня с целью выявления композиций, превосходящих контрольный немодифицированный состав по трем прочностным показателям:

$$R_{сж,28} \geq 76,5 \text{ МПа}; R_{изг,28} \geq 11,6 \text{ МПа}; E_{сж,28} \geq 21706 \text{ МПа}. \quad (1)$$

Максимум целевой функции при оптимизации составов модифицированного цементного камня определялся согласно условию:

$$q(x_1, x_2, x_3) = \min \left\{ \frac{R_{сж}^{28}}{R_{сж,треб.}^{28}}, \frac{R_{изг.}^{28}}{R_{изг,треб.}^{28}}, \frac{E_{сж.}^{28}}{E_{сж,треб.}^{28}} \right\}. \quad (2)$$

Результаты многокритериальной оптимизации показали, что наибольшая частота появления событий соответствует температуре 670÷715 °С и длительности обжига 2,05÷2,25 часа. Для дальнейших исследований в качестве оптимального выбран режим обжига при температуре 700 °С с экзотермической выдержкой в течение двух часов.

На основе результатов испытаний образцов (ЦЕМ I 42,5Б производства АО «Мордовцемент», соотношение вяжущего и монофракционного Вольского песка 1:3, содержание МД – 10 % от массы вяжущего, В/(Ц+МД)=0,42; температура обжига 200, 400, 600, 700, 800 и 900 °С при длительности термообработки 2 часа), проводимых через 4 часа после окончания тепловлажностной обработки (режим (3+3+6+2) ч при температуре изотермической выдержки 80 °С (требования п. 9.4.1.9 ГОСТ 56178-2014) подтверждено, что наибольший эффект для ТГН

и ТГС проявляется при температуре обжига 700 °С. Замена 10 % портландцемента добавкой ГН, термоактивированной при 600÷700 °С, позволяет получить смешанное вяжущее, активность которого превышает аналогичный показатель при использовании метакаолина МКЖЛ-2. При этом термическая обработка ГС не позволяет получить цементное вяжущее с активностью, превышающей аналогичный показатель для портландцемента без МД (индекс активности обожженной глины 90÷94 %). Таким образом, подтвержден оптимальный температурный режим обжига исследуемых полиминеральных глин, составляющий 700 °С с экзотермической выдержкой в течение 2 часов, что согласуется с данными математического моделирования изменения активности глины после обжига и результатами термического анализа по температурному диапазону дегидроксилирования основных реакционноспособных минералов – каолинита и иллита.

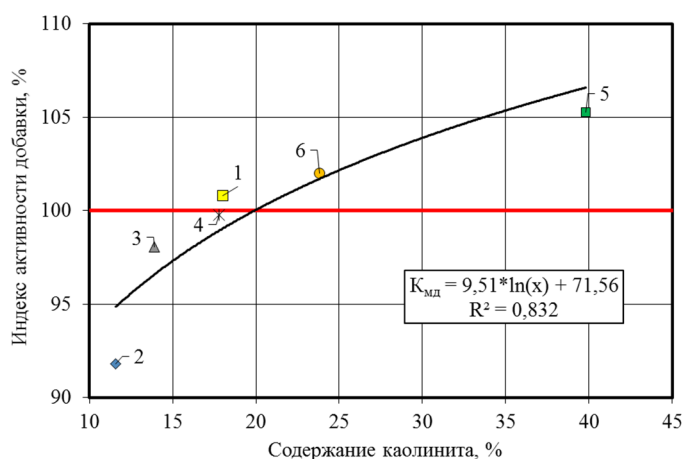


Рисунок 3 – Корреляционная зависимость между индексом активности МД на основе обожженных глинистых пород шести месторождений (1 – Старошайговское; 2 – Макаровское; 3 – Рузаевское; 4 – Саранское; 5 – Никитское; 6 – Кочкушское) Республики Мордовия и концентрацией каолинита в фазовом составе исследуемых глин

Проведенный анализ связи между индексом активности разработанных добавок на основе обожженных полиминеральных глин шести месторождений РМ и показателями фазового состава исследуемых глинистых пород показал, что увеличение содержания каолинита (X) в фазовом составе исследуемых глин приводит к повышению индекса активности добавок на их основе (рисунок 3) и описывается ($R^2 = 0,832$) логарифмическим уравнением:

$$K_{МД} = 71,56 + 9,51 \cdot \ln(X). \quad (3)$$

Выявлено, что получение активных минеральных добавок ($K_{МД} \geq 100\%$) на основе

полиминеральных глинистых пород возможно при концентрации каолинита в фазовом составе глин не менее 18 масс. %.

В четвертой главе представлены результаты исследования совместного влияния термоактивированных смесей глинистых и карбонатных пород на технологические и эксплуатационные показатели цементных вяжущих и мелкозернистых бетонов на их основе. На основе рентгенофазового анализа установлено, что минералогический состав известняка Атемарского месторождения (ИА) представлен преимущественно кальцитом с незначительными включениями кварца (4 мас. %). Карбонатная порода Ельниковского месторождения (ДЕ) является доломитом известковым и представлена минералами доломита и кальцита практически в равной пропорции (52 и 48 мас. %).

По результатам помола карбонатных пород в шаровой мельнице выявлено увеличение $S_{уд}$ порошка ИА от 11100 до 13500 см²/г при повышении длительности помола с 15 минут до 3 часов. При этом удельная поверхность ДЕ 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.

По сравнению с минеральными добавками на основе обожженных глинистых пород, карбонатные породы обладают меньшим загущающим эффектом. Для большинства смесей (кроме состава, содержащего ДЕ с $S_{уд.}$ 3150 см²/г) происходит снижение водоотделения, достигающее 14 %. Наибольший эффект уменьшения водоотделения проявляется для составов, модифицированных ИА с $S_{уд.}$ 13000 см²/г. Для дальнейших исследований карбонатных пород была принята длительность помола в 1 (ИА) и 3 (ДЕ) часа с соответствующими ей значениями удельной поверхности полученных порошков, равными 13000 и 4450 см²/г. Средний объемный размер частиц ($d_{50\%}$) порошков ИА и ДЕ (рисунок 4) составляет 1,3 и 2,9 мкм при их варьировании в интервалах 0,3÷8,8 и 0,2÷17,0 мкм соответственно.

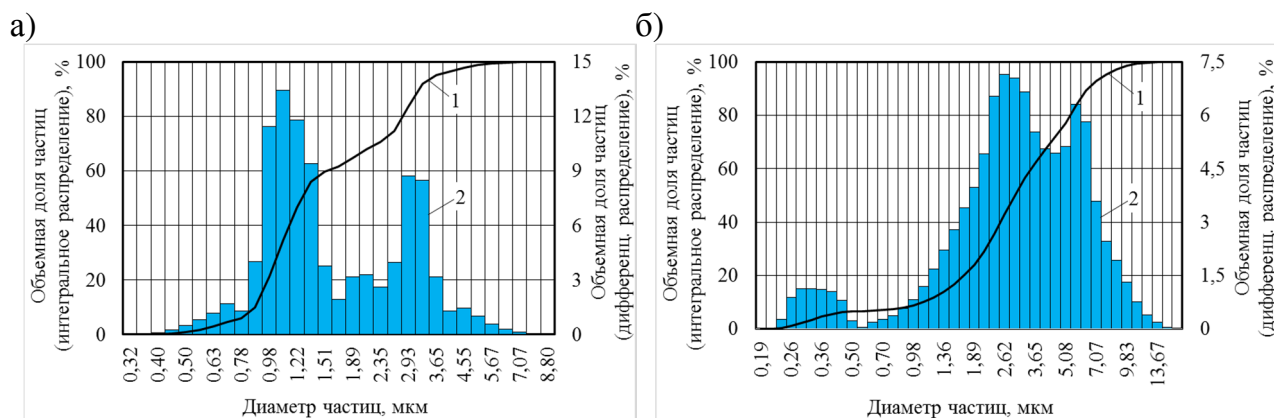


Рисунок 4 – Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые объемного распределения частиц порошков карбонатных пород по размерам:
а – ИА (помол 1 ч); б – ДЕ (помол 3 ч)

С применением метода синхронного термического анализа выявлено, что на кривой нагревания ИА наблюдается глубокий эндотермический эффект с температурным максимумом при 810 °С; значительная потеря массы, характеризующая диссоциацию кальцита CaCO₃ на оксид входящего в него катиона CaO и CO₂, установлена в диапазоне температур 700÷850 °С (рисунок 5, а). Для ДЕ эндоэффект, соответствующий разложению кальцита, представлен температурным пиком при 820 °С, а основная потеря массы осуществляется в диапазоне температур 650÷850 °С (рисунок 5, б). При этом на кривой ДТА в области основного эндоэффекта установлено наличие перегиба при 770÷800 °С, который может характеризовать процесс разложения доломита CaMg(CO₃)₂ на кальцит CaCO₃ и магнезит MgCO₃ с последующей их диссоциацией.

Установлено, что замена 10 % портландцемента исследуемыми МД на основе ДЕ и ИА снижает активность цементного вяжущего. С учетом индексов активности, составляющих для исследуемых карбонатных пород 92 и 74 %, данные МД являются инертными. Известно, что эффективность добавок карбонатных пород увеличивается в присутствии алюмосиликатных компонентов, которыми,

помимо трехкальциевого алюмината, содержащегося в цементе, могут быть такие алюмосодержащие МД, как: термоактивированные глины, шлаки, золы-уноса и др. В связи с этим дальнейшие исследования были посвящены анализу совместного использования термоактивированных смесей глинистых и карбонатных пород на технологические и эксплуатационные показатели модифицированных цементных смесей и мелкозернистых бетонов на их основе. Установлено, что в составах с добавками термоактивированных смесей глинистых и карбонатных пород наибольший индекс активности МД достигнут при соотношении компонентов, соответственно, 2:1 при обжиге в течение 2 часов при температуре 700 °С. При этом наибольшей активностью обладают смеси, содержащие в качестве карбонатной породы известняк Атемарского месторождения.

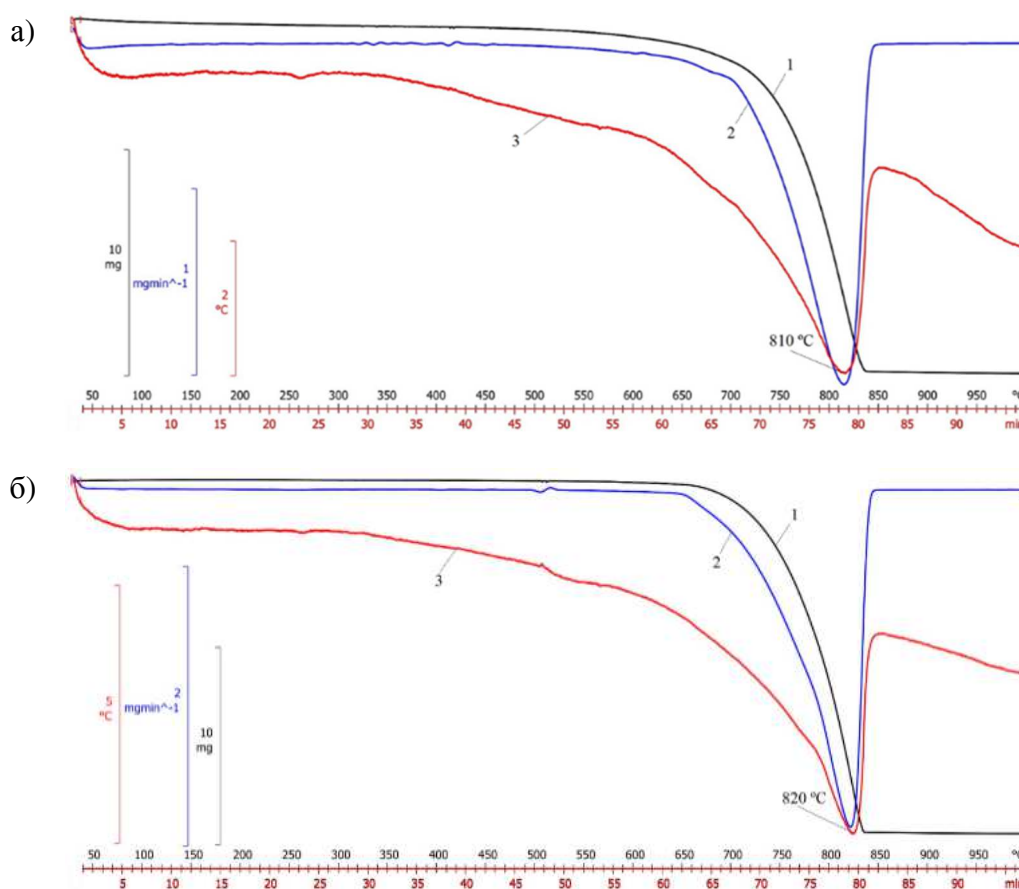


Рисунок 5 – Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) порошков Атемарского известняка (а) и Ельниковского доломита (б)

Для исследования физико-химических процессов, протекающих при обжиге смесей глин и карбонатных пород, проведен термический анализ композиций ГН+ИА и ГН+ДЕ (соотношение 2:1). При сравнении кривых ДТА ГН (рисунок 1, а) и её смесей с карбонатными породами (рисунок б) в температурном интервале 40÷600 °С установлен схожий характер эндотермических эффектов с близкими значениями температурных максимумов, соответствующих: удалению химически несвязанной 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 $900 \div 950$ °С на кривых ДТА смесевых композиций, как и на кривой нагревания ГН (рисунок 1, а), наблюдается размытый экзоэффект с пиком в районе $905 \div 915$ °С, характеризующий образование из дегидратированного каолинита силлиманита или муллита.

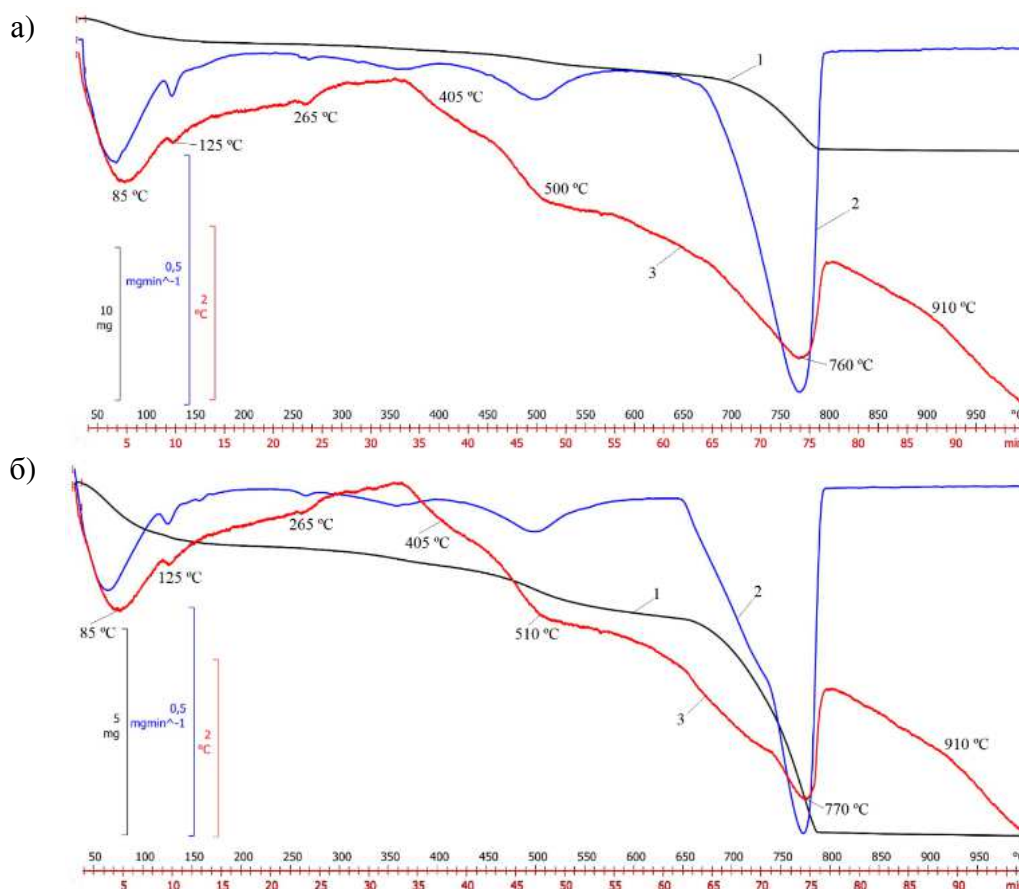


Рисунок 6 – Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) смесей ГН+ИА (а) и ГН+ДЕ (б) в соотношении 2:1

Установлено, что в зависимости от месторождения шести вышеуказанных глинистых пород РМ индекс активности добавки, получаемой на их основе в комплексе с ИА, варьируется от 88 до 106 %. При этом, помимо термоактивированной смеси на основе Никитской глины с Атемарским известняком (ТС(ГН+ИА)), 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.

Оценка эффективности пластифицирующих добавок (1 % от массы цемента) на основе: поликарбоксилатов (Melflux 5581 F, STACHEMENT 2000, «ХИДЕТАЛ-ГП-9» бета «Г»); смесей лигносульфонатов и поликарбоксилатов (ReoTesk AS1000, SikaPlast E-4); лигносульфонатов (СП-3) показала, что наибольшая реотехнологическая эффективность наблюдается для Melflux 5581 F и «ХИДЕТАЛ-ГП-9» бета «Г». В дальнейших исследованиях использовался поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 5581 F.

Выявлено повышение загущающей способности (расплыв из мини-конуса) в ряду минеральных добавок (10 % по массе) ДЕ → ИА → ТГН → ТС(ГН+ИА).

Установлено, что при принятом водосодержании $V/(Ц+МД)=0,18\div 0,225$ отн. ед. наибольший прирост диаметра расплыва цементно-минерального теста достигается при увеличении дозировок Melflux 5581 F с 0 до $0,5\div 1$ % от массы ТФ. Дальнейшее повышение содержания пластификатора с 1 до 1,5 % не приводит к существенному приросту реотехнологического показателя.

При разработке составов самоуплотняющихся бетонов учитывалось, что рецептура признается реологически эффективной, если обеспечивает гравитационную растекаемость цементно-минерально-водной суспензии с диаметром расплыва из конуса Хегерманна в пределах $280\div 300$ мм (расплав из мини-конуса $250\div 255$ мм) при водотвердом отношении, не превышающем $0,18\div 0,22$. Водопотребность равноподвижных пластифицированных цементных систем с добавками ТГН, ИА, ДЕ и ТС(ГН+ИА) варьируется в интервале $0,20\div 0,22$ отн. ед., что соответствует вышеуказанным требованиям.

С учетом низкой активности ИА (74 %), вводимой в качестве самостоятельной добавки (без ТГН), дальнейшее использование данного вида МД было признано нецелесообразным. 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 (рисунок 7, а). Наибольший прирост прочности при сжатии через 28 суток твердения выявлен для цементных систем, содержащих $10\div 15\%$ ТГН. Наиболее выраженный эффект от введения МД к 365-м суткам выявлен для цементного камня, содержащего от 5 до 10 % ТГН (рисунок 7, б). При этом ДЕ является инертной МД, повышение доли которой в составе цементных композитов до 20 % от массы вяжущего приводит к снижению прочностных показателей для всех исследованных временных интервалов.

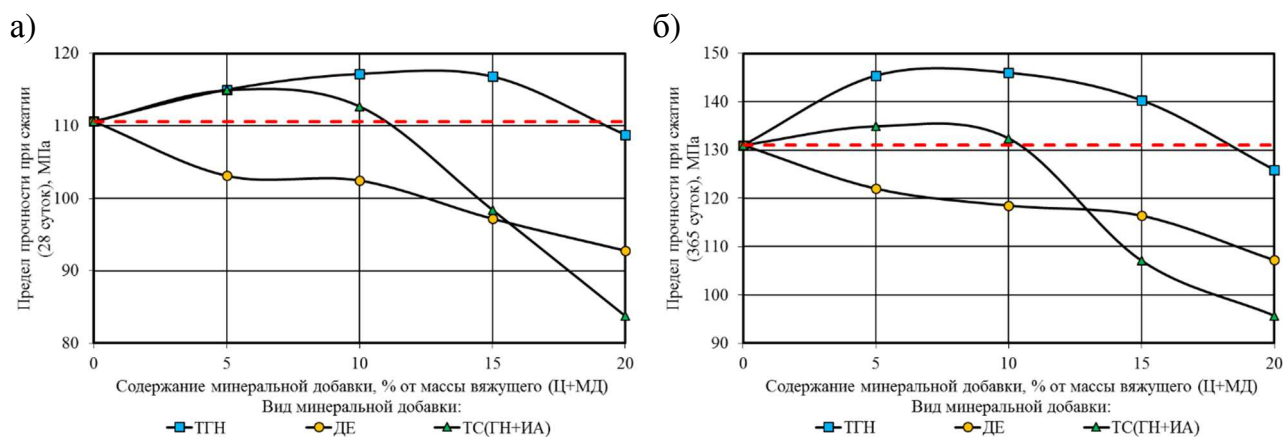


Рисунок 7 – Изменение предела прочности при сжатии цементного камня в возрасте 28 (а) и 365 (б) суток в зависимости от вида и содержания минеральных добавок (красной штриховой линией показан уровень прочностных показателей контрольного состава)

Исследование фазового состава цементного камня, модифицированного ТГН, ДЕ и ТС(ГН+ИА), позволило установить, что интенсивность отражений безводных фаз цемента ($C_3S - 2,776; 2,730 \text{ \AA}$; $C_2S - 2,785; 2,748 \text{ \AA}$) в исследуемых образцах, содержащих 20 % МД, уменьшается в ряду: бездобавочный состав

→ТС(ГН+ИА)→ТГН→ДЕ, что свидетельствует об активации процесса гидратации силикатных фаз цемента в присутствии добавок. Введение в цементные системы разработанных МД способствует повышению степени гидратации портландцемента по сравнению с образцом контрольного бездобавочного состава с 65 до 79, 82 и 77 % соответственно, т.е. на $18 \div 26$ %. Введение в рецептуру цементных систем минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) способствует существенному изменению количественного соотношения между гидросиликатами кальция разной основности. По сравнению с контрольным составом в образцах цементного камня с добавками ТГН и ТС(ГН+ИА) в возрасте 28 суток содержание высокоосновных гидросиликатов кальция С-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 С-S-H(I).

Исследование сульфатостойкости цементных бетонов, модифицированных МД на основе глинистых и карбонатных пород, позволило установить, что минеральные добавки ТГН, ТС(ГН+ИА) и ДЕ, вводимые в количестве 20 % от массы вяжущего, не снижают сульфатостойкость смешанного цементного вяжущего по сравнению с составами без минеральных добавок. Параллельно контролю изменения деформаций бетонных образцов под действием сульфатных сред производилось исследование изменения массы образцов, а также концентрации гипса, этtringита и портландита (по отношению основных рефлексов дифрактограмм) в фазовом составе цементного камня, модифицированного исследуемыми добавками, в возрасте 28 суток и после экспонирования в 5%-м растворе Na_2SO_4 в течение 3, 6, 9 и 12 месяцев. Установлено, что для всех модифицированных 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 кольматацией порового пространства гипсом и этtringитом в ходе протекания химической реакции между гидроксидом и гидроалюминатом кальция цементного камня с сульфат-ионами, что подтверждается и результатами исследования фазового состава цементного камня. По результатам проведённых исследований установлено, что смешанное цементное вяжущее с добавками ТГН и ТС(ГН+ИА), согласно классификации ГОСТ Р 56687-2015, является умеренно сульфатостойким (относительная деформация образцов от действия сульфатов натрия не превышает 0,1 % при длительности экспонирования 6 месяцев).

В пятой главе приведены результаты исследования реологических характеристик модифицированных активными минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА) мелкозернистых цементных смесей и физико-технических свойств (плотность, предел прочности, модуль упругости, предельная сжимаемость при сжатии (28 суток), доля ранней прочности при сжатии в возрасте 1 и 7 суток, водонепроницаемость) бетонов на их основе. По результатам проведённых исследований разработаны составы самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей с расходом портландцемента (ЦЕМ I 42,5Б производства АО «Мордовцемент») не более 650 кг/м^3 при использовании мелких природных песков РМ (модуль крупности $M_{кр}=1,8$), бетоны на основе которых соответствуют классам

по прочности при сжатии В40÷В55. Оптимизация модифицированных разработанными добавками составов самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов при выставлении требований по классу по прочности на сжатие не ниже В50 позволила выявить оптимальные концентрации МД – 9,1÷19,6 % ТГН или 10,7÷16,3 % ТС(ГН+ИА) от массы смешанного вяжущего.

Определены показатели трещиностойкости разработанных мелкозернистых бетонов, модифицированных минеральными добавками на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород. Установлена возможность повышения энергетических характеристик 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).

Установлено, что использование минеральных добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) в комплексе с суперпластификатором Melflux 5581 F позволяет получать мелкозернистые бетоны, соответствующие максимальной регламентированной стандартом марке по водонепроницаемости – W20 (экспресс-метод, рекомендуемый ГОСТ 12730.5-2018, с использованием устройства ВВ-2). Полученные результаты находятся на уровне передовых цементных бетонов, модифицированных добавками микрокремнезёма и метакаолина, что свидетельствует об эффективности применения МД на основе ТГН и ТС(ГН+ИА).

По результатам проведенных исследований предложена технологическая схема производства минеральных добавок на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород. Сравнительная оценка эффективности разработанных минеральных добавок при введении их в состав самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей, реализованная на смесях с равным расходом вяжущего и близкой прочностью бетонов на их основе при сжатии (класс В50), показала, что экономический эффект от введения добавок ТГН и ТС(ГН+ИА) составляет, соответственно, 729 и 720 руб./м³. Установлено, что разработанные в рамках диссертационного исследования самоуплотняющиеся бетонные смеси с минеральными добавками ТГН и ТС(ГН+ИА) на 22,5 % дешевле самоуплотняющейся 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.

Результаты диссертационного исследования апробированы в ООО «СпецСтройБетон» и ООО «СтройБетон» при устройстве бетонных монолитных покрытий полов складских помещений. Результаты исследований используются в образовательном процессе при подготовке бакалавров, магистров и специалистов по направлению «Строительство».

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÷41 и 25÷27 % соответственно), при этом повышая содержание низкоосновных гидросиликатов кальция в 2,4÷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 ($K_{МД} \geq 100$ %) 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÷30 (начало) и 15÷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 °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.

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÷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 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÷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 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.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в следующих публикациях автора:

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:

1. Низина Т.А., Володин В.В., Балыков А.С., Ошкина Л.М., Коровкин Д.И. Влияние добавок на основе обожжённой глины на прочность модифицированного цементного камня // Региональная архитектура и строительство. 2019. №3(40). С. 58-68. (ИФ РИНЦ – 0,279; 0,688/0,250 печ. л.).

2. Низина Т.А., Балыков А.С., **Володин В.В.**, Кяшкин В.М., Ерофеева А.А. Влияние термоактивированных глин и карбонатных пород на фазовый состав и свойства модифицированного цементного камня // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2019. №8 (728). С. 45-55. DOI: 10.32683/0536-1052-2019-728-8-45-55 (ИФ РИНЦ – 0,276; 0,688/0,250 печ. л.).

3. Низина Т.А., **Володин В.В.**, Балыков А.С., Коровкин Д.И. Оценка кинетики твердения цементного камня, модифицированного добавками термоактивированной глины и карбонатных пород // Региональная архитектура и строительство. 2021. № 1 (46). С. 86-94. (ИФ РИНЦ – 0,279; 0,563/0,188 печ. л.).

4. **Володин В.В.**, Низина Т.А. Анализ минерально-сырьевой базы Республики Мордовия, пригодной для производства активных минеральных добавок // Эксперт: теория и практика. 2023. №1. С. 59-62. doi:10.51608/26867818_2023_1_59 (ИФ РИНЦ – 0,640; 0,250/0,125 печ. л.).

5. **Володин В.В.**, Низина Т.А. Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород // Эксперт: теория и практика. 2023. №1. С. 63-68. doi:10.51608/26867818_2023_1_63 (ИФ РИНЦ – 0,640; 0,437/0,250 печ. л.).

в рецензируемых научных изданиях, входящих в международную реферативную базу данных и систему цитирования Web of Science и Scopus:

6. Balykov A.S., Nizina T.A., **Volodin V.V.**, Korovkin D.I. Optimization of formulations of cement composites modified by calcined clay raw material for energy efficient building constructions // 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019). – Switzerland, Cham: Springer International Publishing. 2019. Pp. 307-310. doi: 10.1007/978-3-030-22974-0_73. (0,250/0,063 печ. л.)

7. Balykov A.S., Nizina T.A., **Volodin V.V.**, Kyashkin V.M. Effects of calcination temperature and time on the physical-chemical efficiency of thermally activated clays in cement systems // Materials Science Forum. 2021. Vol. 1017. Pp. 61-70. Doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1017. 61. (0,563/0,188 печ. л.)

8. Nizina T.A., Balykov A.S., **Volodin V.V.**, Kyashkin V.M. Structure and properties of cement systems with additives of calcined clay and carbonate rocks // Magazine of Civil Engineering. 2022. No. 116(8). Article No. 11602. DOI: 10.34910/MCE.116.2. (0,688/0,188 печ. л.)

в других изданиях:

9. **Володин В.В.**, Низина Т.А., Балыков А.С., Коровкин Д.И. Опыт применения обожжённой глины в качестве минеральной добавки к цементным композитам // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всерос. науч.-техн. конф., Саранск, 17–19 октября 2018 года. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. 2018. С. 36-41. (0,375/0,063 печ. л.)

10. Балыков А.С., **Володин В.В.**, Коровкин Д.И., Низина Т.А., Ошкина Л.М. Влияние добавок термоактивированной глины на прочность цементного камня // Огарев-online. – 2019. – №5. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/vliyanie-dobavok-termoaktivirovannoj-gliny-na-prochnost-cementnogo-kamnya>. (0,313/0,125 печ. л.)

11. **Володин В.В.**, Низина Т.А., Балыков А.С., Коровкин Д.И. Влияние минеральной добавки на основе термоактивированной глины на прочностные характеристики цементных композитов // Техническое регулирование в транспортном строительстве. 2019. № 6 (39). С. 284-290. (0,438/0,125 печ. л.)

12. Низина Т.А., **Володин В.В.**, Балыков А.С. Дегидратированная глина как эффективная минеральная добавка для бетонов // Научные технологии и инновации: сборник докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 29 апреля 2019 года. – Белгород. 2019. С. 116-121. (0,375/0,125 печ. л.)

13. Низина Т.А., Балыков А.С., **Володин В.В.**, Коровкин Д.И., Карабанов М.О. Кинетика ранних стадий твердения цементных систем с индивидуальными и комплексными добавками на основе термоактивированных полиминеральных глин, карбонатных пород и поликарбоксилатного суперпластификатора // Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России: труды научно-практической конференции, Новокузнецк, 08–10 октября 2019 года. – Новокузнецк. 2019. С. 174-178. (0,313/0,125 печ. л.)

14. Низина Т.А., **Володин В.В.**, Балыков А.С., Коровкин Д.И. Влияние термической активации на пуццолановую активность полиминеральных глин // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: материалы XIV Международной научной конференции молодых ученых, Пенза, 23–25 октября 2019 года. – Пенза: ПГУАС. 2019. С. 89-95. (0,440/0,130 печ. л.)

15. Низина Т.А., **Володин В.В.**, Балыков А.С., Коровкин Д.И., Карабанов М.О. Оптимизация составов цементных композитов, модифицированных термоактивированными глинами // Моделирование и оптимизация строительных композитов: материалы международного семинара, Одесса, 21–22 ноября 2019. – Одесса, ОДАБА. 2019. 130-134. (0,313/0,125 печ. л.)

16. Низина Т.А., **Володин В.В.**, Балыков А.С., Коровкин Д.И., Башкаев Д.С., Карабанов М.О. Анализ влияния термоактивированных полиминеральных глин на прочностные характеристики цементных композитов // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всерос. науч.-техн. конф., Саранск, 03–05 декабря 2019 года. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. 2019. С. 200-207. (0,500/0,125 печ. л.)

17. **Володин В.В.**, Балыков А.С., Низина Т.А., Коровкин Д.И., Карабанов М.О. Влияние добавок глинистых минералов на прочностные характеристики модифицированного цементного камня // Огарев-online. 2020. №3. Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/vliyanie-dobavok-glinitov-na-prochnostnye-karakteristiki-modificirovannogo-cementnogo-kamna>. (0,375/0,125 печ. л.)

18. Балыков А.С., Низина Т.А., **Володин В.В.**, Коровкин Д.И. Прочность цементного камня с минеральными добавками на основе обожженной глины и карбонатных пород // Эксперт: теория и практика. 2020. №4 (7). С. 26-30. (0,313/0,125 печ. л.)

19. **Володин В.В.**, Балыков А.С., Низина Т.А., Коровкин Д.И., Карабанов М.О. Активность смешанного цементного вяжущего с добавками термоактивированных глин // Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК–2020): сб. материалов Национальной молодёж. науч.-техн. конф., Иваново, 22–24 апреля 2020 года. – Иваново: ИВГПУ, 2020. С. 780-783. (0,250/0,063 печ. л.)

20 Балыков А.С., Низина Т.А., **Володин В.В.**, Коровкин Д.И. Влияние минеральных добавок на основе обожженной глины и карбонатных пород на физико-механические свойства цементного камня // Долговечность, прочность и механика разрушения строительных материалов и конструкций: материалы Всерос. науч.-техн. конф., Саранск, 27–28 ноября 2020 года. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. 2020. С. 27-32. (0,375/0,125 печ. л.)

21. Балыков А.С., Низина Т.А., **Володин В.В.**, Володин С.В. Влияние температуры обжига полиминеральных глин на их активность в цементных системах // Актуальные вопросы архитектуры и строительства: материалы юбил. Двадцатой Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 90-летию Мордов. гос. ун-та им. Н.П. Огарёва, Саранск, 27 декабря 2021 года. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. 2021. С. 180-183. (0,250/0,063 печ. л.)

22. **Володин В.В.** Оценка достоверности математических моделей для прогнозирования прочности цементного камня, модифицированного добавками термоактивированных глин и карбонатных пород // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Качество. Технологии. Инновации», Новосибирск, 15–17 февраля 2023 года. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин). 2023. С. 187-195. (0,500/0,500 печ. л.)

патент РФ на изобретение:

Патент на изобретение №2778123 Российская Федерация, СПК, С04В 28/04 (2022.05); С04В 2111/20 (2022.05); С04В 2111/62 (2022.05). 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.

Подписано в печать 20.04.2023. Объем 1,25 п. л.

Тираж 100 экз. Заказ №317

Издательство Мордовского университета

430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Советская, 24