

На правах рукописи



КАРПУШИН Сергей Николаевич

**РАЗРАБОТКА БИОЦИДНЫХ ЦЕМЕНТОВ
С АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ И КОМПОЗИТОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза – 2017

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

Научный руководитель — академик РААСН,
доктор технических наук, профессор
Ерофеев Владимир Трофимович

Официальные оппоненты — **Латыпов Валерий Марказович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», профессор кафедры «Строительные конструкции»

Белов Владимир Владимирович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», заведующий кафедрой «Производство строительных изделий и конструкций»

Ведущая организация — **ФГБОУ ВО «Российский университет транспорта (МИИТ)»**

Защита состоится 9 ноября 2017 г. в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.184.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28, корп. 1, конференц-зал.

С авторефератом и диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/86-karpushin-sergej-nikolaevich>.

Автореферат разослан 9 сентября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бакушев
Сергей Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из важнейших сфер деятельности человека является производство строительных материалов. Из различных видов строительных материалов значительный объем их производства приходится на бетоны и растворы, изготавливаемые на основе различных вяжущих. В этой связи в современной строительной практике все большее внимание уделяется внедрению эффективных бетонов для строительства и ремонта зданий и сооружений, которые позволяют существенно снизить затраты труда на строительной площадке и уменьшить расход материалов при одновременном повышении качества выполняемых работ.

В связи с тем, что на здания и сооружения воздействует большое количество различных агрессивных сред, повышению долговечности бетонов и других строительных материалов, используемых для изготовления изделий и конструкций, уделяется все большее внимание. Одними из агрессивных сред, оказывающих негативное воздействие в эксплуатационных условиях на строительные материалы и конструкции, наряду с химическими и физическими, являются – биологические среды. Биоповреждения вызывают различные живые организмы – микроорганизмы (бактерии и грибы) и макроорганизмы (растения и животные). По мнению многочисленных авторов, основной вред материалам наносят микроскопические организмы.

Взаимодействие небиостойких строительных материалов, изделий и конструкций с биологическими средами приводит к их деградации в результате физико-химических процессов.

В биозараженных зданиях и сооружениях при недостаточной стойкости материалов к микробиологической коррозии снижается эксплуатационная надежность изделий и конструкций, ухудшается их внешний вид и экологическая ситуация. Расширяется перечень заболеваний людей и животных, вызываемых микроскопическими организмами. Ежегодный экономический ущерб от биоповреждений в мире достигает десятки миллиардов долларов.

Повышение биостойкости бетонов и других цементных композитов может быть достигнуто за счет различных мероприятий, в том числе использования биоцидных цементов. Придание портландцементу, сульфатостойким, гидрофобным, пластифицированным, пуццолановым и другим цементам фунгицидных и бактерицидных свойств, а также создание специальных биоцидных цементов является важным направлением исследований в современном строительном материаловедении. В последнее время в мировой практике предпочтение отдается различным видам смешанных цементов. Разработка технологии получения и оптимизация составов биоцидных портландцементов с активной минеральной добавкой для изготовления строительных композитов с биоцидными свойствами, обладающими повышенной стойкостью в биологических и химических агрессивных средах, устойчивостью в условиях различных климатических факторов, а также улучшенными физико-механическими свойствами – одна из актуальных задач, решаемых в данной работе.

Диссертационная работа выполнена в рамках гранта РААСН «Разработка технологии получения биоцидных цементов и сухих смесей, обладающих биоцидными свойствами» (п. 2.4.10 тематического плана РААСН на 2008 – 2010 гг., руководитель Ерофеев В. Т.) и гранта РФФИ 09-08-13742 офиц. «Исследование факторов старения композиционных строительных материалов на их биodeградацию и биосопротивление» (руководитель Ерофеев В. Т.).

Автор выражает глубокую благодарность д.б.н. профессору В. Ф. Смирнову и к.т.н. доценту А. И. Родину за оказанную помощь и научные консультации по отдельным разделам работы.

Степень разработанности темы исследования.

Вопросы создания цементных бетонов являлись предметом научных исследований российских и зарубежных ученых.

Большое количество работ посвящено изучению биологической стойкости цементных композитов (В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, Е. И. Андреюк, Л. И. Рубенчик, М. А. Савченко-Бельская, М.С. Фельдман, Э. З. Коваль, А. В. Чуйко, А.Д. Богатов и др.). Теоретические и практические аспекты технологий производства цементов различного вида, в том числе цементов с активной минеральной добавкой рассмотрены в работах Ю. М. Бутта, С. М. Рояка, Г. С. Рояка, А. В. Волженского и др.

Несмотря на большое количество исследований в данной области, многие вопросы, связанные с созданием биоцидных вяжущих, в том числе биоцидных цементов с активной минеральной добавкой и композитов на их основе, обладающих улучшенной биостойкостью, экологичностью, повышенными физико-механическими характеристиками и относительно низкой себестоимостью, остаются не решенными.

Цель и задачи исследований. Целью исследований является расчетно-экспериментальное обоснование получения биоцидных цементов с активной минеральной добавкой, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, улучшенной экологичностью и относительно низкой себестоимостью производства.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи.

1. Провести анализ научно-технической и патентной литературы, изучить имеющийся практический опыт в области исследования биоповреждений и повышения биостойкости строительных материалов на основе цементных вяжущих и с учетом полученных данных, выбрать направление исследований.

2. Выбрать компоненты и разработать рациональную технологию получения биоцидных цементов с активной минеральной добавкой и оптимизировать составы вяжущих по показателям стойкости в биологических агрессивных средах;

3. Изучить особенности влияния биоцидных добавок на процессы структурообразования наполненного цементного камня и технологические свойства цементных паст и затвердевших композитов.

4. Исследовать влияние активной минеральной добавки и биоцидных препаратов на процессы твердения, структуру, свойства цементного камня и цементных композитов.

5. Исследовать долговечность композитов на основе биоцидных цемента с активной минеральной добавкой в средах мицелиальных грибов и продуктах метаболизма грибов и бактерий, в лабораторных условиях, в морской воде, климатических условиях морского побережья при проведении натурных испытаний.

6. По результатам исследований прочности и биостойкости выбрать биоцидные добавки, эффективные для применения в цементных композитах.

7. Исследовать физико-технические свойства цементных паст и цементных композитов, составленных на основе биоцидного портландцемента с активной минеральной добавкой.

8. Установить количественные показатели стойкости композитов на основе биоцидных цемента с активной минеральной добавкой в биологических средах, воде и в водных растворах кислот.

9. Оценить биостойкость композитов на основе разработанных биоцидных портландцементов с активной минеральной добавкой при выдерживании в условиях теплого и умеренного климата, переменной влажности морского побережья, ультрафиолетового облучения, повышенной влажности, усиливающих процесс биоразрушения материалов.

10. Обосновать технико-экономическую эффективность производства и применения биоцидных цемента с активной минеральной добавкой и композитов на их основе.

Сформулированные выше задачи успешно решены в выполненном диссертационном исследовании.

Научная новизна работы.

1. Выполнено экспериментальное обоснование технологии получения биоцидных цемента с активной минеральной добавкой путем совместного помола портландцементного клинкера, двуводного гипса, фунгицидных и активных минеральных добавок, обеспечивающих получение биоцидных вяжущих, удовлетворяющих нормативным требованиям.

2. Выявлены основные зависимости в системе структура – состав – свойства для разработанных цемента от рецептуры составляющих компонентов в составах совместно измельчаемой смеси – портландцементного клинкера, двуводного гипса, фунгицидного препарата и активной минеральной добавки, и установлены оптимальные дозировки, обеспечивающие повышенную биостойкость композиций и высокие показатели физико-механических свойств и химического сопротивления.

3. Установлены количественные зависимости изменения технологических свойств композиций на основе биоцидных цемента от структурообразующих факторов и основные закономерности их влияния на процессы твердения композитов.

4. Получены количественные зависимости изменения физико-механических свойств композитов на основе биоцидных цементов с активной минеральной добавкой во взаимосвязи с характеристиками их твердой фазы и порового пространства.

5. Установлены количественные зависимости изменения свойств биоцидных композитов в стандартных средах мицелиальных грибов и продуктах метаболизма грибов и бактерий.

6. Выявлен видовой состав микроорганизмов, заселяющихся на цементных композитах известных составов и на основе разработанных биоцидных цементов с активной минеральной добавкой.

7. Установлены зависимости стойкости разработанных композитов при выдерживании в условиях жаркого и умеренного климата, переменной и повышенной влажности, ультрафиолетового облучения морского побережья, усиливающих процесс биоразрушения, а также при выдерживании в условиях воздействия воды и водных растворов кислот.

Теоретическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы состоит в создании биоцидных цементов с активной минеральной добавкой. Показано, что введение в составы цементных композитов биоцидных препаратов и активных минеральных добавок способствует получению долговечных материалов для эксплуатации в биологически агрессивных средах и в климатических зонах с теплым и влажным климатом.

Практическая значимость работы.

1. Разработана технология получения биоцидных цементов, базирующаяся на совместном помоле портландцементного клинкера, двуводного гипса, биоцидного препарата и активной минеральной добавки.

2. Получены рациональные составы долговечных композитов на основе биоцидных цементов с активной минеральной добавкой.

3. Новизна практических разработок подтверждена двумя патентами на изобретение.

4. Применение биоцидных цементов с активной минеральной добавкой позволяет создавать новые виды композиционных материалов, расширяющих номенклатуру изделий и конструкций для специальных видов строительства.

Методология и методы исследования.

Методология исследований по теме диссертационной работы включает системный подход с учетом основной цели и всех аспектов поставленных задач исследований с учетом выделения главного и существенного с перспективой дальнейшего развития научных основ формирования структуры и свойств биостойких цементных композиционных материалов.

В методологии объектом исследований являлись биоцидные цементы с активной минеральной добавкой, полученные с использованием биоцидных препаратов и активных добавок, а предметом исследования – разработка биоцидных цементов с активной минеральной добавкой и композитов на их основе с

оценкой влияния рецептурных факторов на физико-механические и эксплуатационные свойства.

Методологической основой диссертационных исследований служат научные разработки отечественных и зарубежных ученых в области строительного материаловедения, общенаучные методы, базирующиеся на обобщении, эксперименте, сравнении и анализе полученных данных.

При проведении исследований использовались стандартные средства измерений и методы исследований: физико-химический анализ, физико-механические, биологические и математические методы.

Положения, выносимые на защиту.

Результаты анализа литературных данных стойкости композитов на различных цементах в биологически активных средах и выбор биоцидного препарата и активной минеральной добавки, обеспечивающих придание биостойкости цементным композитам при обеспечении нормативных сроков твердения и получения материалов оптимальной структуры.

Закономерности влияния биоцидного препарата и активной минеральной добавки на начальную стадию гидратации, процессов структурообразования и конечную прочность цементного камня и бетона.

Составы цементов с биоцидным препаратом и активной минеральной добавкой, эффективных для использования при строительстве и ремонте зданий и сооружений с биологически активными средами.

Результаты исследований стойкости цементных композитов на основе биоцидных цементов с активной минеральной добавкой в условиях воздействия биологических и химических агрессивных сред, переменной влажности и ультрафиолетового облучения морского побережья, влажного климата.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность исследований и выводов по работе обеспечена методической обоснованностью комплекса исследований с применением стандартных средств измерений и методов исследований, а также современных методов физико-химических испытаний: дифференциальной термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и математико-статистических методов планирования эксперимента, обеспечивающих раскрытие закономерностей получения биоцидных цементов с активной минеральной добавкой, процессов структурообразования и твердения композитов на их основе.

Личный вклад автора.

Вклад автора состоит в анализе отечественной и зарубежной научно-технической литературы по исследуемому направлению, в выборе направления исследования, его обосновании, в формировании цели и задач исследований, в планировании и проведении экспериментов, разработке биоцидного цемента с активной минеральной добавкой, в анализе и обосновании полученных результатов исследований, изложенных в диссертационной работе.

Апробация работы. Результаты исследований нашли практическое применение в АО «Завод ЖБК-1», где изготовлены строительные изделия с

применением биоцидного цемента с активной минеральной добавкой. Основные положения и результаты докладывались на всероссийских и международных научно-технических конференциях: XIII Международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (г. Саранск, 2014 г.); VIII Международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (г. Москва, 2015 г.), XIV Международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (г. Саранск, 2015 г.); Международной научно-технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (г. Пенза, 2015 г.); Международной научно-практической конференции «Биотехнологии в комплексном развитии регионов» (г. Москва, 2016 г.); Всероссийском совещании заведующих кафедрами материаловедения и технологий конструкционных материалов «Инновационное направление учебно-методической и научной деятельности кафедр материаловедения и технологии конструкционных материалов» (г. Саранск, 2016 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликована 21 научная статья, из них 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК Минобрнауки России, 1 статья в издании, входящем в международную реферативную базу данных и систем цитирования SCOPUS. Получены два патента на изобретения.

Конкурсы. Проект «Биоцидные цементные композиты» награжден дипломом XIV Всероссийской выставки научно-технического творчества молодежи НТТМ - 2014 (24–27 июня 2014 года, г. Москва). В рамках XIII Международной специализированной выставки «Мир биотехнологий 2015» (17–20 марта 2015 года, г. Москва) в конкурсе на лучшую продукцию, экспонируемую на выставке, разработка «Биоцидные цементы с активной минеральной добавкой» отмечена дипломом и медалью, дипломом лауреата Международной научно-практической конференции «Биотехнологии в комплексном развитии регионов» за проект «Цементные строительные композиты с повышенным биологическим сопротивлением», дипломом лауреата Международной научно-практической конференции «Биотехнологии в комплексном развитии регионов» за проект «Биоцидные препараты “Ультрадез-Био”», дипломом лауреата Международной научно-практической конференции «Биотехнологии в комплексном развитии регионов» за проект «Разработка композиционных материалов повышенной биологической стойкости». В 2015 г. автор диссертационной работы с материалом «Разработка биоцидных композитов с активной минеральной добавкой» стал победителем программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК») (г. Саранск).

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, включающего 225 наименований, пяти приложений. Изложена на 230 страницах машинописного текста, приложения размещены на 43 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 34 таблицы.

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Строительные материалы и технологии» Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследований, сформулированы цель и задачи исследований, показана их научная и практическая значимость.

В первой главе приводится обзор научно-технической литературы отечественных и зарубежных ученых в области исследования структуры, свойств, технологии получения вяжущих, бетонов и других цементных композитов. Цементные композиты рассматриваются как полиструктурные материалы, выделяются три основных типа структуры бетона: микроструктура, мезоструктура и макроструктура.

Приведены рациональные составы бетонов и других цементных композитов, обладающих улучшенными показателями физико-механических свойств и повышенной долговечностью. Показано, что в качестве вяжущего в производстве бетонов и изделий на их основе наиболее широкое применение нашел портландцемент, который получают путем помола портландцементного клинкера с двуводным гипсом. В строительстве применяются цементы марок 400, 500, 550, 600. Помимо прочности, к цементам предъявляется ряд других требований, например, технологических (нормальная плотность, сроки схватывания). Приведены сведения по специальным вяжущим, в том числе смешанным, композиционным, активированным. Улучшение свойств цементных композитов достигается за счет введения пластифицирующих и других добавочных компонентов. Выделены бетоны, получаемые по порошковой технологии. Дана характеристика бетонов старого, переходного и нового поколений.

Показано, что одними из основных компонентов в составе бетона являются наполнители и заполнители, которые занимают до 80 % и более его объема, введение которых резко сокращает расход цемента и улучшает физико-технические свойства бетона. Особенно эффективно введение тонкомолотых активных наполнителей как в цементы, так и в бетонные смеси, что приводит к улучшению ряда свойств цементных бетонов.

Показано, что применение отходов производства в процессе получения различных строительных материалов, в том числе вяжущих и бетонов, позволяет повысить их физико-механические показатели и одновременно осуществить решение таких задач, как: охрана окружающей среды и создание безотходных технологий производства строительных материалов. Наиболее перспективным направлением, по мнению ряда специалистов, является применение золы как составной части смешанных цементов.

Рассмотрены вопросы химической и биологической коррозии цементных бетонов, долговечности изделий на их основе в условиях воздействия климатических факторов. Приведено описание трех видов химической коррозии. Значительное влияние уделено биологической коррозии. Проанализированы меха-

низмы разрушения цементных композитов в условиях воздействия мицелиальных грибов, бактерий и продуктов их метаболизма. Различные обрастания и продукты жизнедеятельности бактерий и грибов оказывают разрушающее воздействие на бетоны и другие материалы. Разрушение бетонных сооружений, элементов зданий еще более усугубляется при совместном воздействии микроорганизмов в присутствии механических повреждений, климатических факторов.

Кроме разрушения зданий и сооружений, микроорганизмы оказывают негативное воздействие на жизнедеятельность и здоровье человека, поражая систему кровообращения, органы дыхания и пищеварения. Основными возбудителями заболеваний, связанных с микробами-биодеструкторами, являются микромицеты. Самыми частыми возбудителями выступают грибы рода *Aspergillus*, которые вызывают аспергиллез.

Показано, что одним из эффективных способов повышения биостойкости цементных композитов является введение в их состав фунгицидных и бактерицидных добавок. Обоснована целесообразность повышения их биостойкости за счет применения специальных цементов, обладающих биоцидными свойствами. Отмечена перспективность применения в цементных композитах в качестве фунгицидных добавок таких препаратов, как сернокислый натрий, фтористый натрий, «Ультрадез-Био», «Тефлекс-антиплесень» и активной минеральной добавки – золы-уноса.

Во второй главе приведены цель и задачи исследований, используемые материалы, оборудование и методы исследований.

Для изготовления биоцидных цементов с активной минеральной добавкой применялись следующие компоненты: портландцементный клинкер (ОАО «Мордовцемент») минералогического состава: $3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (59–63 %), $2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (16–18 %), $3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (6–7,5 %), $4 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (11–12 %), двуводный гипс (ГОСТ 4013–82) (Порецкое месторождение), биоцидные препараты: натрий сернокислый (ГОСТ 4166–76), натрий фтористый (ГОСТ 4463–76), зола-унос Красноярской ТЭЦ-3.

В качестве заполнителей использовались стандартный вольский песок $M_k = 2,45$ (ГОСТ 6139–2003) и природный кварцевый песок для изготовления бетонов и строительных растворов $M_k = 1,4$ (ГОСТ 8736–2014) (Смольнинское месторождение Республики Мордовия).

Физико-механические и технологические свойства цементов с активной минеральной добавкой и композитов на их основе определялись по ГОСТ 310.3–76, ГОСТ 30744–2001, ГОСТ 310.6–85. В работе использованы физико-химические методы исследования (рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, дифференциальная термогравиметрия, калориметрия и др.), биологические методы исследования (метод отпечатков, метод изъятия проб, метод определения грибостойкости и фунгицидности по ГОСТ 9049–91).

Биологическая, климатическая и химическая стойкость цементных композитов с активной минеральной добавкой исследовалась в сравнении с цементными композитами, изготовленными на рядовых портландцементных. Об-

разцы композитов испытывали на грибостойкость и наличие фунгицидных свойств в соответствии с ГОСТ 9049–91. В качестве тест-организмов использованы следующие виды микромицетов: *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium cyclopium*, *Trichoderma viride*. Химическое сопротивление определяли в воде, водных растворах кислот, в модельных средах метаболитов бактерий и мицелиальных грибов. Климатическая стойкость материалов определялась в условиях жаркого и умеренного климата.

Математическую обработку и анализ результатов эксперимента проводили с использованием ЭВМ и программных комплексов.

Зависимости реологических свойств цементного теста и физико-механических свойств, химико-биологического сопротивления устанавливали с помощью методов математического планирования эксперимента. Были реализованы эксперименты с применением трехфакторных математических моделей второго порядка. В качестве матриц планирования использовали план В₃, предусматривающий проведение 27 опытов и комплексный симметричный трехуровневый план второго порядка на кубе с количеством опытов, равным 13. Факторами моделей в первом случае служили: X₁ – содержание двуводного гипса, X₂ – содержание золы-уноса, X₃ – содержание биоцидной добавки. Полученные модели описывали следующие свойства: нормальная густота цементного теста, водоотделение, скорость распространения ультразвука, плотность, прочность при сжатии и изгибе, биостойкость; во втором случае X₁ – концентрация серной или лимонной кислот; X₂ – концентрация азотной или щавелевой кислот; X₃ – концентрация аммиака и перекиси водорода. Поиск оптимальных значений факторов осуществляли с помощью обобщенного критерия Харрингтона.

В третьей главе приводится технология изготовления, представлены результаты исследования процессов структурообразования и физико-механических свойств биоцидных цементов с активной минеральной добавкой. На основании их анализа выбрана технология изготовления биоцидных композитов за счет применения специальных биоцидных связующих.

Биоцидные цементы получали совместным помолотом портландцементного клинкера, двуводного гипса и биоцидных добавок (сернокислого натрия, фтористого натрия) до удельной поверхности 290 – 310 м²/кг. В дальнейшем осуществлялось объединение порошков биоцидного портландцемента и золы-уноса с удельной поверхностью 260 – 280 м²/кг с последующим смешиванием компонентов.

Приведены результаты исследования процессов гидратации и твердения биоцидных цементов с активной минеральной добавкой. Методом калориметрии установлено, что после трех суток твердения разработанных составов большая степень гидратации характерна для биоцидных цементов с активной минеральной добавкой – золой-уносом, модифицированных сернокислым и фтористым натрием. Выявлены особенности фазовых превращений в цементном камне в зависимости от вида и содержания биоцидных препаратов, активной минеральной добавки и времени гидратации. Установлены отсутствие эт-

трингита при гидратации цементов, модифицированных фтористым натрием, и наличие новой гидроалюминатной фазы. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для гидратированного биоцидного цемента с добавкой золы-уноса, модифицированного сернокислым натрием, практически идентичны кривым гидратированного рядового цемента. Наибольшее количество С-S-H-геля (40 % по массе) зафиксировано у составов с активной минеральной добавкой.

Состав биоцидного цемента с активной минеральной добавкой является многокомпонентным. Свойства цемента варьируются в широких пределах при различном содержании портландцементного клинкера, активной минеральной добавки и биоцидного препарата, изменяющемся в достаточно малых интервалах. Исследование и оптимизацию составов цементов проводили путем реализации плана В₃.

По результатам исследований проведена статистическая обработка, получены уравнения регрессии для каждой из изученных функций отклика (нормальная плотность, сроки схватывания, прочность при сжатии и при изгибе) и построены графические зависимости (рисунок 1, рисунок 2).

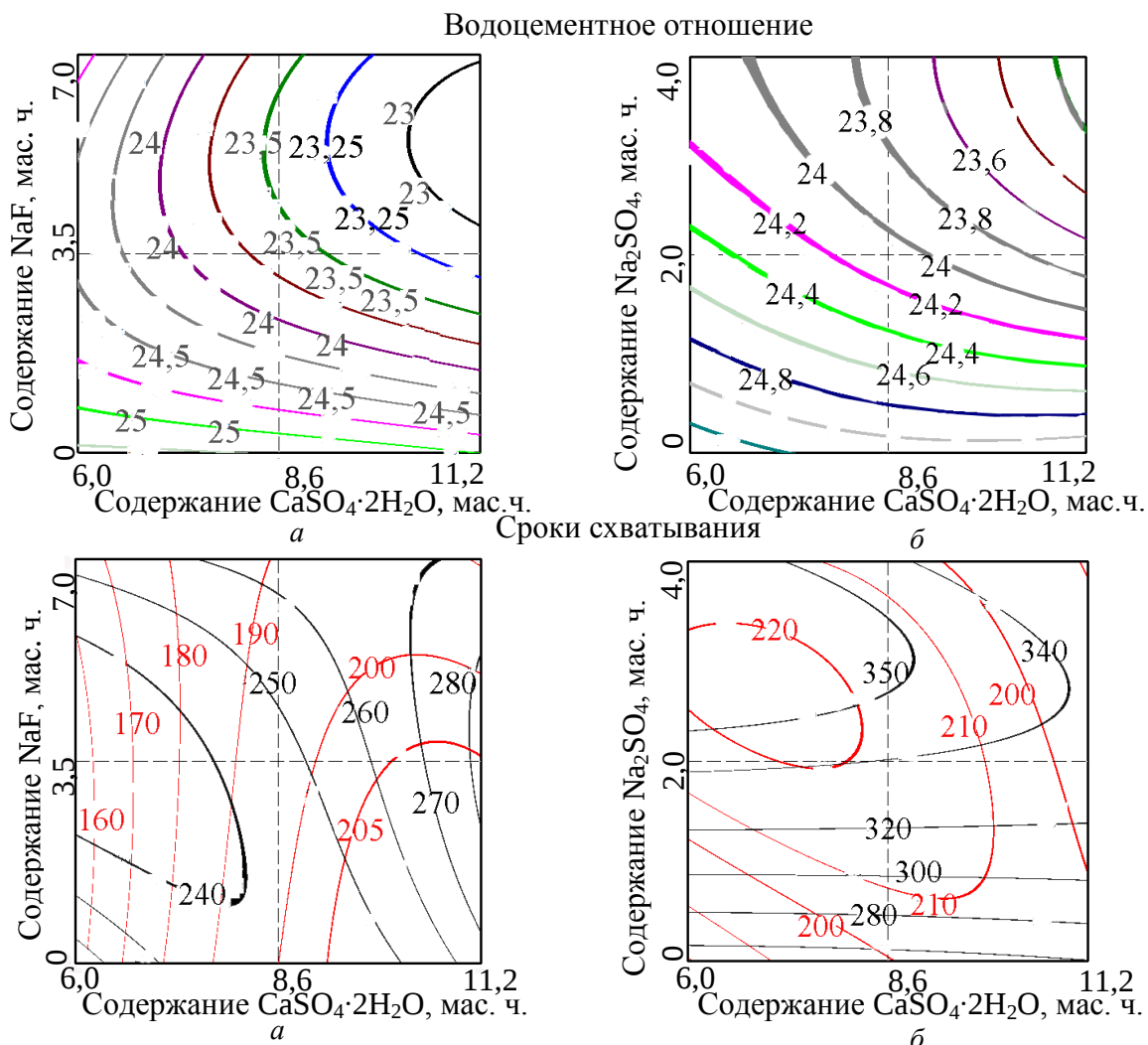


Рисунок 1 – Изолинии изменения нормальной плотности (в %) и сроков схватывания цементного теста (в мин.): а – в зависимости от содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaF, 20 мас. ч. золы-уноса; б – в зависимости от содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , 20 мас. ч. золы-уноса

Выявлены допустимые пределы содержания двуводного гипса, биоцидных добавок, активной минеральной добавки, обеспечивающие начало схватывания цемента не ранее 45 минут и конец – не позднее 12 часов, не приводящие к увеличению показателя нормальной густоты цементного теста выше предельных 28 %, а также изменению объема цементного камня при стандартных испытаниях в следующих составах (мас. ч.): 1) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0–11,2, Na_2SO_4 – 0–7,0, золы-уноса – 0–20,0; 2) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0–11,2, NaF – 0–4,0, золы-уноса – 0–20,0.

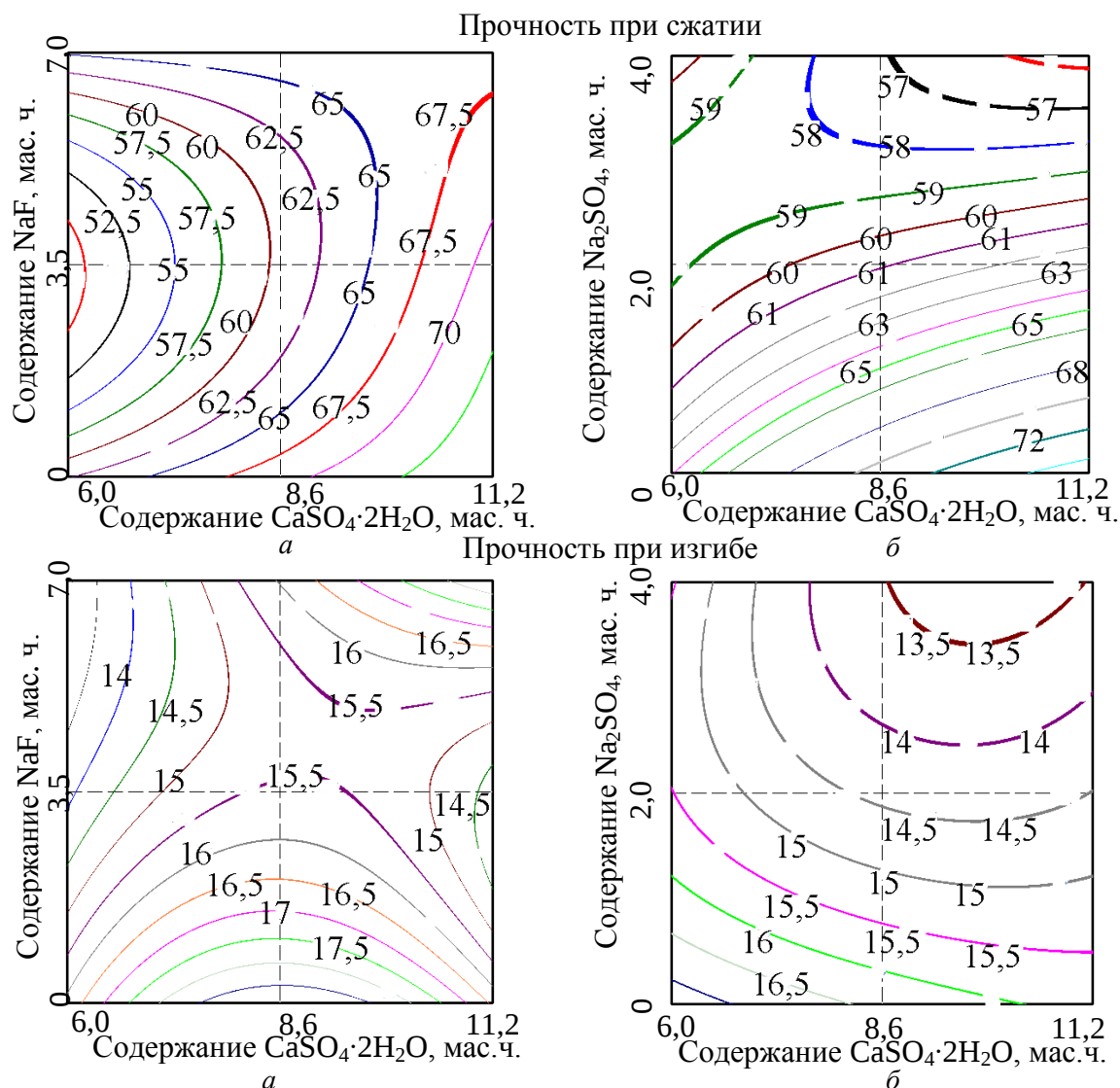


Рисунок 2 - Изолинии изменения прочности при сжатии и при изгибе цементных композитов: *а* – в зависимости от содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaF , 20 мас. ч. золы-уноса; *б* – в зависимости от содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , 20 мас. ч. золы-уноса

Установлено влияние биоцидных препаратов и золы-уноса на прочность и плотность цементных композитов. Прочность цементного камня, модифицированного серноокислым натрием, увеличивается на 10–15 % – при введении 3,5 мас. ч. добавки на 100 мас. ч. клинкера и количестве гипса 11,2 мас. ч. При вве-

дении в исследуемые составы 10,0–20,0 мас. ч. золы-уноса и количестве гипса 11,2 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера прочность композитов увеличивается на 10–12 %. Прочность цементного камня, модифицированного сернокислым натрием, увеличивается на 10–20 % при использовании золы-уноса в количестве 10,0–20,0 мас. ч. Прочность цементного камня, модифицированного фтористым натрием в количестве 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера, увеличивается на 2–8 % при содержании в нем двуводного гипса 8,6–11,2 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера. При концентрации фтористого натрия 4,0 мас. ч. и золы-уноса 10,0–20,0 мас. ч. изменение прочности композита по сравнению с контрольным составом незначительно.

Проведены испытания цементных композитов в условиях воздействия химических агрессивных сред, в качестве которых служили вода, водные растворы кислот, машинное масло, бензин. Установлены количественные зависимости изменения прочности и массосодержания композитов на основе биоцидных цементов с активной минеральной добавкой и проведено сравнение показателей свойств материалов на портландцементе и смешанном вяжущем. С помощью математических методов выполнено прогнозирование изменения свойств материалов в зависимости от рецептурных факторов. По результатам испытаний наиболее стойкими в рассмотренных средах оказались композиты на биоцидном портландцементе с активной минеральной добавкой (мас. ч.): 1) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, Na_2SO_4 – 3,5, золы-уноса – 20; 2) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, NaF – 4,0, золы-уноса – 10.

В четвертой главе проведены исследования стойкости биоцидных цементных композитов с активной минеральной добавкой в стандартной биологической среде и продуктах метаболизма мицелиальных грибов и бактерий. Результаты их испытаний на грибостойкость по ГОСТ 9.049–91 приведены в таблице 1.

При проведении исследования обрастаемости цементных композитов, изготовленных из портландцементов, биоцидных портландцементов, портландцементов с активной минеральной добавкой, биоцидных портландцементов с активной минеральной добавкой, в лабораторных условиях в стандартной биологической среде установлено, что композиты на основе портландцемента без биоцидной добавки имеют грибостойкие свойства 0 и 1 балл при испытании по методу 1, но обрастают при испытании по методу 3 (3 и 4 балла), т.е. являются нефунгицидными. Введение биоцидных добавок в составы композитов, изготовленных на портландцементе и портландцементе с активной минеральной добавкой, позволяет получить фунгицидный эффект (0 и 1 балл – оценка обрастаемости по методу 3).

На основании проведенных исследований биостойкости цементных композитов выявлены следующие биоцидные составы вяжущих, показавшие фунгистатический эффект (мас. ч.): 1) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0–11,2, Na_2SO_4 – 7,0, золы-унос – 10,0 – 20,0 мас. ч.; 2) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0–8,6, Na_2SO_4 – 3,5, золы-унос

– 10,0 – 20,0 мас. ч.; 3) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0–11,2, NaF – 2,0 – 4,0, золы-унос – 10,0 – 20,0 мас. ч.

Из результатов исследований следует, что цементные композиты без биоцидной добавки обрастают микроорганизмами, следовательно, даже материалы высокой плотности будут подвергаться агрессивному воздействию продуктов метаболизма.

В этой связи важным является выявление стойкости материалов на основе цементных вяжущих с различной стойкостью в продуктах метаболизма бактерий и мицелиальных грибов.

Таблица 1 – Матрица планирования, рабочие матрицы и обрастаемость материалов с применением биоцидных добавок

№ опыта	Матрица планирования в кодированных значениях			С добавкой сернокислого натрия					С добавкой фтористого натрия						
				Рабочая матрица, мас. ч.			Оценка обрастаемости		Рабочая матрица, мас. ч.			Оценка обрастаемости			
	X ₁	X ₂	X ₃	Содержание CaSO ₄ ·2H ₂ O, мас. ч.	Содержание Na ₂ SO ₄ , мас. ч.	Содержание золы-уноса, мас. ч.	Метод 1	Метод 3	Характеристика по ГОСТ 9.049-91	Содержание CaSO ₄ ·2H ₂ O, мас. ч.	Содержание Na ₂ SO ₄ , мас. ч.	Содержание золы-уноса, мас. ч.	Метод 1	Метод 3	Характеристика по ГОСТ 9.049-91
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	–	–	–	6,0	0	0	0	4	Грибостоек	6,0	0	0	0	4	Грибостоек
2	0	–	–	8,6	0	0	0	4	Грибостоек	8,6	0	0	0	4	Грибостоек
3	+	–	–	11,2	0	0	0	4	Грибостоек	11,2	0	0	0	4	Грибостоек
4	–	0	–	6,0	10	0	0	4	Грибостоек	6,0	10	0	0	4	Грибостоек
5	–	+	–	6,0	20	0	0	4	Грибостоек	6,0	20	0	0	4	Грибостоек
6	0	0	–	8,6	10	0	0	4	Грибостоек	8,6	10	0	0	4	Грибостоек
7	0	+	–	8,6	20	0	0	3	Грибостоек	8,6	20	0	0	3	Грибостоек
8	+	0	–	11,2	10	0	0	3	Грибостоек	11,2	10	0	0	3	Грибостоек
9	+	+	–	11,2	20	0	0	3	Грибостоек	11,2	20	0	0	3	Грибостоек
10	–	–	0	6,0	0	3,5	0	2	Грибостоек	6,0	0	2,0	0	1	Фунгициден
11	–	–	+	6,0	0	7,0	0	2	Грибостоек	6,0	0	4,0	0	0	Фунгициден
12	0	–	0	8,6	0	3,5	0	1	Фунгициден	8,6	0	2,0	0	0	Фунгициден
13	0	–	+	8,6	0	7,0	0	1	Фунгициден	8,6	0	4,0	0	0	Фунгициден
14	+	–	0	11,2	0	3,5	0	1	Фунгициден	11,2	0	2,0	0	0	Фунгициден
15	+	–	+	11,2	0	7,0	0	1	Фунгициден	11,2	0	4,0	0	0	Фунгициден
16	–	0	0	6,0	10	3,5	0	1	Фунгициден	6,0	10	2,0	0	0	Фунгициден
17	–	0	+	6,0	10	7,0	0	1	Фунгициден	6,0	10	4,0	0	0	Фунгициден
18	–	+	0	6,0	20	3,5	0	1	Фунгициден	6,0	20	2,0	0	0	Фунгициден
19	–	+	+	6,0	20	7,0	0	1	Фунгициден	6,0	20	4,0	0	0	Фунгициден
20	0	0	0	8,6	10	3,5	0	1	Фунгициден	8,6	10	2,0	0	0	Фунгициден
21	0	0	+	8,6	10	7,0	0	1	Фунгициден	8,6	10	4,0	0	1	Фунгициден
22	0	+	0	8,6	20	3,5	0	1	Фунгициден	8,6	20	2,0	0	1	Фунгициден

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
23	0	+	+	8,6	20	7,0	0	1	Фунгициден	8,6	20	4,0	0	1	Фунгициден
24	+	0	0	11,2	10	3,5	0	1	Фунгициден	11,2	10	2,0	0	1	Фунгициден
25	+	0	+	11,2	10	7,0	0	1	Фунгициден	11,2	10	4,0	0	1	Фунгициден
26	+	+	0	11,2	20	3,5	0	2	Грибостоек	11,2	20	2,0	0	1	Фунгициден
27	+	+	+	11,2	20	7,0	0	1	Фунгициден	11,2	20	4,0	0	1	Фунгициден

Исследования проведены путем реализации плана Коно, состоящего из 13 опытов. Испытания проводились в модельных агрессивных средах мицелиальных грибов и бактерий (состоящих из комбинации лимонной и щавелевой кислот, перекиси водорода с концентрацией до 5 %; серной и азотной кислот, аммиака с концентрацией до 2 % соответственно). Приведен ионный состав в водных растворах. В результате проведенных исследований по выявлению кинетических зависимостей стойкости композитов на основе биоцидных цементов. Установлено, что практически все композиты на разработанных составах не уступали по долговечности композитам на рядовом цементе, а в большинстве случаев оказались более стойкими по каждой из изучаемых функций отклика (изменению массосодержания, коэффициента стойкости).

В пятой главе приведены результаты испытаний по установлению видового состава микроорганизмов, контаминирующих поверхность образцов цементных композитов, выдержанных на открытой площадке и под навесом на Черноморском побережье и в условиях климата Ленинградской области, а также после старения в морской и грунтовой воде. Черноморское побережье характеризуется теплым климатом, в этом случае образцы испытывают воздействие переменной влажности, солевого тумана, ветра, а на открытой площадке – и ультрафиолетового облучения. Ленинградская область относится к зоне с умеренным климатом, который характеризуется повышенной влажностью. Как известно, подобные условия усиливают процессы биоповреждения.

Видовой состав микроорганизмов, выделенных с поверхности образцов, выдержанных в теплой и умеренной климатических зонах, приведен в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Результаты испытаний образцов, экспонируемых в теплой зоне

Климатическая зона	Условия экспозиции образцов	Видовой состав микроорганизмов на образцах	
		100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 мас. ч. золы-уноса, 7,0 мас. ч. натрия сернокислого	100 мас. ч. клинкера, 11,2 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 мас. ч. золы-уноса, 4,0 мас. ч. натрия сернокислого
1	2	3	4
Теплая (г. Новороссийск)	В воздушной среде под навесом	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Alternaria tenuissima</i>	<i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Cladosporium herbarum</i>
	В воздушной среде на открытой площадке	<i>Botryotrichum piluliferum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i>	Не обнаружено

Окончание таблицы 2

1	2	3	4
	На открытой площадке после старения в морской воде	Не обнаружено	<i>Cladosporium elatum, Penicillium claviforme, Penicillium cyclopium</i>

Таблица 3 – Результаты испытаний образцов, экспонируемых в умеренной зоне

Климатическая зона	Условия экспозиции образцов	Видовой состав микроорганизмов на образцах	
		100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 мас. ч. золы-уноса, 7,0 мас. ч. натрия сернокислого	100 мас. ч. клинкера, 11,2 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 мас. ч. золы-уноса, 4,0 мас. ч. натрия сернокислого
1	2	3	4
Умеренная (г. Санкт-Петербург)	В воздушной среде	–	<i>Alternaria brassicae, Aspergillus ustus, Fusarium moniliforme</i>
	Под навесом	–	Не обнаружено
	В воздушной среде на открытой площадке	–	<i>Aspergillus fumigatus, Aspergillus niger, Botryotrichum piluliferum, Cladosporium elatum, Cladosporium macrocarpum, Fusarium moniliforme, Penicillium claviforme, Penicillium lanosum, Penicillium nigricans, Trichoderma viride</i>

Результаты испытаний показали, что видовой и количественный состав микобиоты, контаминирующей цементные композиты неоднозначен, и зависит от рецептуры материалов и от действия на них факторов внешней среды.

Проведены испытания цементных композитов, модифицированных добавками фтористого и сернокислого натрия, и для сравнения бездобавочных составов в воздушной среде Черноморского побережья на открытой площадке и под навесом. Наименьшее количество микромицетов выделено с образцов, в состав которых вводились биоцидные добавки. Выдерживание образцов на площадке под навесом показало, что с поверхности композитов на биоцидном цементе составов 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,0 мас. ч. NaF; 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,0 мас. ч. NaF, 10 мас. ч. золы-уноса ни одного вида мицелиальных грибов выделено не было. При выдерживании композитов на открытой площадке с поверхности композитов на биоцидном цементе составов 100 мас. ч. клинкера, 11,2 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7 мас. ч. Na_2SO_4 , 20 мас. ч. золы-уноса; 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,0 мас. ч. NaF; 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,0 мас. ч. NaF; 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,0 мас. ч. NaF, 20 мас. ч. золы-уноса ни одного вида мицелиальных грибов выделено не было.

Результаты исследований цементных композитов, модифицированных добавкой сернокислого натрия, после старения в морской воде и вынесенных на открытую площадку, показали преобладание среди контаминантов грибов родов *Alternaria*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Aspergillus*. С поверхности композитов на биоцидных цементах после трех месяцев испытаний в морской воде было выделено наименьшее количество видов мицелиальных грибов, а с поверхности композитов на биоцидном цементе состава 100 мас. ч. клинкера, 6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7 мас. ч. Na_2SO_4 , 10 мас. ч. золы-уноса ни одного вида мицелиальных грибов выявлено не было.

Результаты исследований видового состава микобиоты, контаминирующей поверхность цементных композитов с добавкой фтористого натрия, после четырех месяцев старения в морской воде и вынесенных на открытую площадку, показали, что среди грибов, контаминирующих данные образцы, наиболее часто встречаются микромицеты родов *Alternaria*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Penicillium*.

Установлено, что с поверхности композитов на биоцидных цементах после четырех месяцев испытаний в грунтовой воде было выделено наименьшее количество видов мицелиальных грибов. На поверхности композитов на биоцидных цементах без добавки золы-уноса выявлено отсутствие грибов рода *Fusarium* (кроме состава с содержанием 11,2 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,0 мас. ч. NaF), а также снижение численности микромицетов рода *Penicillium*.

В шестой главе изучена стойкость композитов на основе биоцидного портландцемента с активной минеральной добавкой после старения в морской воде, при выдерживании в условиях переменной влажности и жаркого климата Черноморского побережья (г. Новороссийск), а также в условиях воздействия умеренного климата и грунтовой воды Ленинградской области. В качестве показателей для оценки стойкости материалов рассматривались изменение массосодержания и коэффициента стойкости.

Результаты испытаний образцов цементных композитов, модифицированных фтористым натрием, в условиях экспонирования в воздушной среде под навесом на Черноморском побережье показывают, что в начальный период экспонирования их прочность растет, но после 5,5 и 7 месяцев выдержки начинается снижение стойкости композитов. В условиях климата, соответствующего климату Черноморского побережья, наилучшие результаты показали композиты следующих составов (мас.ч.) : 1) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, Na_2SO_4 – 7,0, активной минеральной добавки – 10; 2) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, активной минеральной добавки – 10; 3) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, активной минеральной добавки – 20; 4) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, NaF – 4,0, активной минеральной добавки – 20.

После первых четырех месяцев испытаний цементных композитов на площадке под навесом в условиях климата Ленинградской области наибольшее значение коэффициента стойкости у состава на портландцементе с активной минеральной добавкой (100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 мас. ч.

активной минеральной добавки) – 1,1. После восьми и пятнадцати месяцев испытаний у большинства составов наблюдается снижение коэффициентов стойкости. В условиях воздействия умеренного климата в воздушной среде под навесом наилучшие показатели у следующих составов (мас. ч.): 1) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, активной минеральной добавки – 20,0; 2) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, активной минеральной добавки – 10; 3) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, NaF – 2,0, активной минеральной добавки – 10; 4) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, NaF – 4,0, активной минеральной добавки – 20.

После четырех месяцев испытаний на открытой площадке в климатических условиях Черноморского побережья образцов из цементных композитов, модифицированных фтористым натрием, наблюдается снижение прочности у составов с повышенным содержанием двуводного гипса. После 6 месяцев экспонирования образцов на открытой площадке отмечено снижение стойкости у всех составов, что обусловлено повышенным воздействием солнечной радиации и осадков. При экспонировании образцов цементных композитов на открытой площадке в условиях климата Черноморского побережья наилучшие показатели стойкости отмечены у составов (мас.ч.): 1) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, Na_2SO_4 – 3,5, активной минеральной добавки – 20; 2) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, Na_2SO_4 – 3,5, активной минеральной добавки – 10; 3) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, активной минеральной добавки – 20; 4) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, NaF – 2,0, активной минеральной добавки – 10.

После четырех месяцев испытаний образцов на открытой площадке в условиях климата Ленинградской области у отдельных составов наблюдается рост показателя стойкости. Наибольшее значение (1,37) у композитов состава 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20,0 мас. ч. активной минеральной добавки, наименьшее (0,54) – у композитов, содержащих 100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,0 мас. ч. фтористого натрия, 10,0 мас. ч. активной минеральной добавки. При последующем экспонировании наблюдается снижение прочностных показателей. Лучший результат показали образцы цементных композитов составов (мас. ч.): 1) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, активной минеральной добавки – 20; 2) портландцементного клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, NaF – 4,0, активной минеральной добавки – 20.

Выявлено, что после экспонирования образцов из цементных композитов, модифицированных сернокислым натрием, в морской воде в течение семи месяцев происходит постепенное снижение их прочности. Причем у композитов, модифицированных фтористым натрием, после семи с половиной месяцев эксплуатации также наблюдается уменьшение прочностных показателей в результате агрессивного воздействия морской воды, но в меньшей степени.

В результате проведения испытаний образцов цементных композитов в грунтовой воде также наблюдается постепенное снижение прочностных ха-

рактических исследуемых составов. Наибольшая стойкость после 15 месяцев выдерживания в грунтовой воде наблюдается у композитов на портландцементе с активной минеральной добавкой состава (мас.ч.): 1) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, активной минеральной добавки – 20; 2) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, активной минеральной добавки – 10; 3) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, NaF – 2,0, активной минеральной добавки – 10,0; 4) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, NaF – 2,0, активной минеральной добавки – 20,0.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что введение в состав цемента активной минеральной добавки в пределах 10,0–20,0 мас. ч. на 100 мас. ч. цемента способствует повышению стойкости композитов. Совместное использование активных минеральных добавок и биоцидных препаратов (NaF или Na_2SO_4) также обуславливает увеличение стойкости композитов при эксплуатации в условиях климата Черноморского побережья и Ленинградской области.

В седьмой главе методом многопараметрической оптимизации подобраны рациональные составы цементных композитов исходя из показателей биостойкости, прочности при сжатии и изгибе.

Соотношение между стандартными отметками на шкале желательности и значениями отклика устанавливалось исходя из эксплуатационных требований к качеству материала. Статистическая обработка значений функции Харрингтона позволила получить следующие уравнения:

$$H_1 = 0,662 + 0,024X_1 + 0,004X_2 + 0,152X_3 - 0,002X_1^2 - 0,016X_1X_2 + 0,006X_1X_3 + 0,014X_2^2 - 0,012X_2X_3 - 0,137X_3^2 - 0,009X_1^2X_2 + 0,010X_1^2X_3 - 0,008X_1X_2X_3 + 0,007X_1X_2^2 - 0,032X_2^2X_3 - 0,013X_1X_3^2 + 0,066X_2X_3^2 \text{ (цементные композиты с добавкой сернокислого натрия);}$$

$$H_2 = 0,703 + 0,011X_1 - 0,010X_2 + 0,173X_3 - 0,008X_1^2 - 0,017X_1X_2 - 0,008X_1X_3 - 0,012X_2^2 - 0,034X_2X_3 - 0,160X_3^2 + 0,020X_1^2X_2 + 0,006X_1^2X_3 - 0,008X_1X_2X_3 + 0,001X_1X_2^2 - 0,062X_2^2X_3 - 0,011X_1X_3^2 + 0,038X_2X_3^2 \text{ (цементные композиты с добавкой фтористого натрия).}$$

Из уравнений видно, что оптимальное содержание всех варьируемых компонентов – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, золы-уноса и биоцида находится на повышенных уровнях в случае использования в качестве биоцидной добавки сернокислого натрия; при повышенных уровнях $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, биоцида и пониженных уровнях золы - уноса в случае использования фтористого натрия.

На рисунке 3 показано, что образцы из разработанных составов обеспечивают получение фунгицидной зоны в области контакта испытуемого образца с питательной средой.

В результате анализа полученных данных рекомендуются следующие составы биоцидных вяжущих для изготовления биостойких композитных материалов и изделий: 1) 100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7,0 мас. ч. Na_2SO_4 , 20 мас. ч. золы-уноса на 100 мас. ч. цемента; 2) 100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3,5 мас. ч. Na_2SO_4 ; 3) 100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,0 мас. ч. NaF ; 4) 100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,0 мас. ч. NaF , 10 мас. ч. золы-уноса на 100 мас. ч. цемента; 5) 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,0 мас. ч. NaF , 20 мас. ч. золы-уноса на 100 мас. ч. цемента.



а



б

Рисунок 3 – Испытание цементных образцов на биостойкость по ГОСТ 9.049–91:
а – образцы на рядовом цементе; б – образцы на биоцидном цементе

Рекомендуемые для практического применения составы разработанных цементов и их физико-технические свойства приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Рекомендуемые составы цементов

Свойства и характеристики цементов		Показатели цементов				
		биоцидного с активной минеральной добавкой №1	биоцидного №1	биоцидного №2	биоцидного с активной минеральной добавкой №2	биоцидного с активной минеральной добавкой №3
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$		3 000				
Нормальная густота, %		25,00	24,00	24,00	23,75	24,00
Сроки схватывания, ч-мин.	начало	2 ч 50 мин	1 ч 30 мин	3 ч 05 мин	3 ч 15 мин	3 ч 25 мин
	конец	4 ч 15 мин	2 ч 50 мин	5 ч 25 мин	5 ч 50 мин	5 ч 50 мин
$R_{\text{сж}}$, МПа		67,70	62,40	57,50	66,70	62,70
$R_{\text{из}}$, МПа		16,50	15,50	12,20	15,10	13,80
Оценка роста грибов, в баллах	Метод 1	0	0	0	0	0
	Метод 3	1	2	0	0	1
Характеристика по ГОСТ 9.049-91		Фунгициден	Грибостоек	Фунгициден	Фунгициден	Фунгициден

Разработанная технология и составы биоцидного цемента с активной минеральной добавкой использованы при производстве партии железобетонных изделий на АО «Завод ЖБК-1» (г. Саранск).

Экономический эффект от внедрения разработки составил 23 561,74 руб. на 1 т при изготовлении штукатурного покрытия стен биоцидными цементными штукатурными растворами (30 135,46 руб. на 100 м² покрытия).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Проведен анализ работ отечественных и зарубежных авторов в области структурообразования, оптимизации составов, биологического сопротивления и климатической стойкости строительных материалов и изделий на основе цементных вяжущих. Приведена технология получения бетонов с заданными свойствами, показана эффективность применения специальных вяжущих, тонкодисперсных наполнителей, фунгицидных и других модифицирующих добавок. Показана перспективность изготовления бетонов и других цементных композитов с применением биоцидных вяжущих.

2. Приведена технология получения биоцидных цементов с активной минеральной добавкой, заключающаяся в совместном помоле цементного клинкера, двуводного гипса и биоцидной добавки (серноокислый натрий, фтористый натрий) до удельной поверхности 290 – 310 м²/кг с последующем смешиванием с активной минеральной добавкой – золой-уносом с удельной поверхностью 260 – 280 м²/кг. Разработаны рекомендации на изготовление биоцидного портландцемента с активной минеральной добавкой.

3. Установлено влияние биоцидных препаратов и активной минеральной добавки на технологические свойства цементных паст и композитов на их основе. Предложенные составы цементных композиций не приводят к увеличению показателя нормальной плотности цементного теста выше предельных – 28 %, а также изменению объема цементного камня. Выявлены допустимые пределы содержания двуводного гипса и биоцидных добавок, обеспечивающие начало схватывания цемента не ранее 45 минут и конец схватывания не позднее 12 часов.

4. Методами математического планирования эксперимента получены математические зависимости плотности и упруго-прочностных свойств композитов от количественного содержания активной минеральной добавки и биоцидных препаратов. Использование активной минеральной добавки – золы-уноса с меньшей массой, чем у портландцемента, позволяет понизить среднюю плотность бетонных строительных изделий. Показано увеличение прочности на 10–15% при введении биоцидной добавки серноокислого натрия в количестве 3,5 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера при количестве $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 11,2 мас.ч. Прочность цементного камня, модифицированного серноокислым натрием, увеличивается на 10–20 % при введении золы-уноса в количестве 10,0–20,0 мас. ч. на 100 мас. ч. цемента. Прочность цементного камня, модифицированного фтористым натрием в количестве 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера, увеличивается при содержании в нем $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8,6 – 11,2 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера на 2–8 %.

5. Экспериментально исследована стойкость цементных композитов в условиях воздействия воды и химических агрессивных сред: растворов кислот, машинного масла, бензина. С помощью табличного процессора Excel получены функции, описывающие изменение массосодержания и коэффициента стойкости биоцидных цементов с активной минеральной добавкой. После 110 суток экспозиции образцов наибольшей стойкостью обладают составы, (мас.ч.): 1) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, Na_2SO_4 – 3,5, золы-уноса – 20; 2) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6, NaF – 4,0, золы-уноса – 10.

6. Выявлена степень обрастаемости мицелиальными грибами и установлена стойкость исследуемых цементных композитов к воздействию микробиологических агрессивных сред. Составы композитов, модифицированные биоцидными добавками, показали фунгистатический эффект. Проанализированы кинетические зависимости изменения массосодержания и прочности образцов цементных композитов от длительности выдерживания в средах. Выявлены количественные зависимости изменения прочности и массосодержания цементных композиций в стандартной биологической среде в зависимости от рецептурных факторов. Выявлены составы биоцидных цементов (мас. ч.): 1) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, Na_2SO_4 – 3,5; 2) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 6,0, Na_2SO_4 – 7,0; 3) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8,6–11,2, NaF – 2,0; 4) клинкера – 100, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,6–11,2, NaF –2,0.

7. Подтверждена эффективность использования биоцидных цементных композитов с активной минеральной добавкой в условиях воздействия модельных сред, характерных для бактерий и мицелиальных грибов. Установлено, что композиты на разработанных составах в широких рамках рецептурного состава оказались более стойкими по сравнению с материалами на рядовом цементе.

8. Проведены испытания цементных композитов в условиях воздействия климата Черноморского побережья и Ленинградской области и после старения в морской и грунтовой воде. По показателям обрастаемости микроорганизмами и климатической стойкости наименьшее количество микромицетов выделено с образцов, в состав которых вводилась биоцидная добавка. Экспериментально доказана рациональность введения активной минеральной добавки в состав биоцидных и рядовых портландцементов. Результаты климатических испытаний показали наибольшую стойкость составов, модифицированных биоцидной и активной минеральной добавкой.

9. С применением многопараметрической оптимизации Харрингтона определены рациональные составы цементов: 1) 100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7,0 мас. ч. Na_2SO_4 , 20 мас. ч. золы-уноса; 2) 100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3,5 мас. ч. Na_2SO_4 ; 3) 100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,0 мас. ч. NaF ; 4) 100 мас. ч. клинкера, 6,0 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,0 мас. ч. NaF , 10 мас. ч. золы-уноса; 5) 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,0 мас. ч. NaF , 20 мас. ч. золы-уноса. Разработанные технология и составы биоцидного цемента использованы при производстве железобетонных конструкций на АО «Завод ЖБК-1» (г. Саранск). Экономиче-

ский эффект от внедрения разработки составил 23 561,74 руб. на 1 т при изготовлении штукатурного покрытия стен биоцидными цементными штукатурными растворами (30 135,46 руб. на 100 м² штукатурного покрытия).

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

1. Разработанные биоцидные портландцементы с активной минеральной добавкой и композиты на их основе перспективны в качестве материалов для изготовления конструкций, эксплуатируемых в биологических активных средах, в условиях повышенной влажности и при воздействии климатических факторов.

2. Разработанные биоцидные портландцементы с активной минеральной добавкой рекомендуются к использованию для изготовления стеновых панелей, штукатурных защитных растворов, бетонов и железобетонных изделий для существенного повышения биологической стойкости изделий.

3. Результаты диссертационной работы целесообразно использовать в административных регионах, обладающих отходами топливно-энергетической промышленности – золой-уносом, применяющейся для изготовления биоцидных портландцементов с активной минеральной добавкой.

4. Результаты диссертационного исследования могут представлять методологическую основу для продолжения исследований в области создания биоцидных материалов на других вяжущих и использования в учебном процессе.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК МОиН РФ:

1. Повышение биостойкости цементных композитов с помощью препарата «Ультраз-Био» / А. И. Родин, С. Н. Карпушин, Б. В. Боцьев [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9–9. – С. 1946–1950.

2. Получение и физико-механические свойства цементных композитов с применением наполнителей и воды затворения месторождений Чеченской Республики / В. Т. Ерофеев, Ю. М. Баженков, С. Н. Карпушин [и др.] // Вестник МГСУ. – 2014. – № 12. – С. 141–151.

3. Стойкость цементных композитов на биоцидном портландцементе с активной минеральной добавкой в условиях воздействия модельной среды бактерий / В. Т. Ерофеев, В. И. Калашников, С. Н. Карпушин [др.] // Промышленное и гражданское строительство. – 2016. – № 1. – С. 11–17.

4. Биологическая и климатическая стойкость цементных композитов / В. Т. Ерофеев, А. И. Родин, С. Н. Карпушин [и др.] // Academia. Архитектура и строительство. – 2016. – №3. – С. 119–126.

Публикация в издании, входящем в международную реферативную базу данных и систем цитирования SCOPUS:

5. Physical and Mechanical Properties of the Cement Stone Based on Biocidal Portland Cement with Active Mineral Additive / V. Erofeev, V. Kalashnikov, S. Karpushin [at. al.] // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 871. – P. 28–32.

Патенты на изобретения:

6. Пат. 2574746 Российская Федерация, МПК, C04B28/04; C04B38/08; C04B111/20. Сырьевая смесь для изготовления крупнопористого бетона / А. Д. Богатов, В. И. Калашников, С. Н. Кар-

пушин [и др.]; заявитель и патенообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва» – №2014151112/03; заявл. 16.12.2014; опубл. 10.02.2016.

7. Пат. 2575953 Российская Федерация, МПК, C04B38/08. Сырьевая смесь для изготовления крупнопористого бетона / В. И. Калашников, В. Ф. Смирнов, С. Н. Карпушин [и др.]; заявитель и патенообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва», ООО «Вольт – №2015102942/03; заявл. 29.01.2015; опубл. 27.02.2016.

Публикации в других изданиях:

8. Карпушин С. Н. Установление видового состава микофлоры, выделенной с поверхности цементных композитов на основе портландцемента, модифицированных фтористым и серноокислым натрием с активной минеральной добавкой в условиях влажного морского климата / С. Н. Карпушин // Актуальные вопросы архитектуры и строительства : Материалы Тринадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та, 2014. – С. 83–89.

9. Карпушин С. Н. Развитие цементных биоцидных композитов / С. Н. Карпушин // Актуальные вопросы архитектуры и строительства : Материалы Тринадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та, 2014. – С. 80–83.

10. Биостойкость заполнителей для бетонов / А. И. Родин, С. Н. Карпушин, М. С. Цыганова [и др.] // Композиционные строительные материалы. Теория и практика : Материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза. – 2015. – С. 115–119.

11. Биокоррозия и создание бетонов с улучшенными показателями биологического сопротивления / С. Н. Карпушин, А. М. Красноглазов, А. Ю. Челмакин [и др.] // Композиционные строительные материалы. Теория и практика : Материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза. – 2015. – С. 68–73.

12. Установление видового состава микобиоты, контаминирующей поверхность цементных композитов на портландцементе с активной минеральной добавкой при выдерживании в условиях Черноморского побережья / С. Н. Карпушин, А. М. Красноглазов, А. Ю. Челмакин [и др.] // Композиционные строительные материалы. Теория и практика : Материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза. – 2015. – С. 60–67.

13. Карпушин С. Н. Получение биоцидных цементных композитов с активной минеральной добавкой // Актуальные вопросы архитектуры и строительства : Материалы Четырнадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та, 2015. – С. 57–59.

14. Карпушин С. Н. Химическая коррозия и физико-механические повреждения бетона конструкций газоотводящих стволов промышленных дымовых труб / С. Н. Карпушин, В. Н. Легавин, Ю. В. Бабенкова // Актуальные вопросы архитектуры и строительства : Материалы Четырнадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та, 2015. – С. 187–188.

15. Влияние добавки серноокислого натрия на биостойкость цементных композитов / В. Ф. Смирнов, С. Н. Карпушин, С. В. Казначеев [и др.] // Актуальные вопросы архитектуры и строительства : Материалы Четырнадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та, 2015. – С. 274–276.

16. Натурные испытания цементных композиций, изготовленных на портландцементе с активной минеральной добавкой в условиях климата Ленинградской области / С. Н. Карпушин, Е. А. Захарова, А. Ю. Челмакин [и др.] // Актуальные вопросы архитектуры и строительства : Материалы Четырнадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та, 2015. – С. 246–251.

17. Исследование изменения видового состава микобиоты, контаминирующей поверхность цементных композитов, модифицированных препаратом на основе полигексаметиленгуанидина гидрохлорида, выдержанных в условиях влажного морского климата / С. Н. Карпушин, Е. А. Захарова, Б. В. Боциев [и др.] // Актуальные вопросы архитектуры и строительства : Материалы Четырнадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та, 2015. – С. 236–241.

18. Изменение массосодержания цементных композитов на биоцидном портландцементе с активной минеральной добавкой в условиях воздействия модельной среды бактерий / С. Н. Карпу-

шин, С. В. Казначеев, А. И. Родин [и др.] // Актуальные вопросы архитектуры и строительства : Материалы Четырнадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та, 2015. – С. 231–236.

19. Карпушин С. Н. Натурные испытания цементных композитов на портландцементе с добавкой золы-уноса в условиях воздействия климата морского побережья / С. Н. Карпушин, А. М. Красноглазов, А. Ю. Челмакин // Актуальные вопросы архитектуры и строительства : Материалы Четырнадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та, 2015. – С. 241–247.

20. Биостойкость цементных композитов, модифицированных препаратами «Ультразвук-Био» / В. Т. Ерофеев, А. И. Родин, С. Н. Карпушин [и др.] // Вестн. Волжского регионального отд. Российской акад. архитектуры и строительных наук. – 2016. – № 19. – С. 309–314.

21. Карпушин С. Н. Исследование изменения массосодержания цементных композитов, изготовленных на основе биоцидного портландцемента с активной минеральной добавкой, в условиях воздействия модельной среды бактерий / С. Н. Карпушин, Д. А. Тураева, А. Ю. Исакова // Апробация. – 2016. – №6. – С. 143–145.

22. Карпушин С. Н. Влияние добавки сернокислого натрия и золы-уноса на изменение массосодержания цементных композитов при выдерживании в модельных средах бактерий / С. Н. Карпушин // Международная науч.-практическая конф., посвященная 70-летию заслуженного деятеля науки РФ, члена-корреспондента РААСН, доктора технических наук, профессора В. С. Лесовика. – 2016. С. 19–24.

23. Карпушин С. Н. Исследование изменения массосодержания биоцидных цементных композитов с активной минеральной добавкой в условиях воздействия модельной среды мицелиальных грибов / С. Н. Карпушин // Безопасность строительного фонда России. Проблемы и решения: Материалы Междунар. академических чтений 24–25 ноября 2016 года. – Курск. – 2016. – С. 23–28.

Подписано в печать 06.09.2017 г. Объем 1,5 п. л.

Тираж 100 экз. Заказ № 1356.

Типография Издательства Мордовского университета
430000, г. Саранск, ул. Советская, 24