

Международная образовательная корпорация

УДК 666.7



На правах рукописи

**ЖИЛКИБАЕВА АЛИЯ МУХАМЕТКАЛИЕВНА**

**Исследование влияния отходов Балхашского горно-обогатительного  
комбината на строительные-эксплуатационные свойства  
модифицированного бетона**

ОП 8D07361 – Производство строительных материалов, изделий и конструкций

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научный консультант  
кандидат технических наук,  
ассоциированный  
профессор-исследователь  
А.С. Естемесова

Научный консультант  
доктор технических наук,  
профессор  
Л.Ю. Матвеева  
(Санкт-Петербург: СПбГАСУ)

Республика Казахстан  
Алматы, 2024

## Содержание

Нормативные ссылки.....	4
Определения.....	6
Обозначения и сокращения .....	8
Введение.....	9
1 Состояние вопроса исследований.....	14
1.1 Научно-технические предпосылки применения комплексных минеральных добавок в производстве модифицированных вяжущих.....	17
1.2 Влияние комплексных минеральных добавок на процессы гидратации и твердения вяжущих и бетонов .....	27
1.3 Роль эффективных модификаторов и формирование структурированных материалов.....	37
1.4 Основные структурные факторы, влияющие на реологические свойства бетонной смеси.....	40
Выводы.....	43
2 Сырьевые материалы и методы исследований.....	46
2.1 Характеристики исходных сырьевых материалов.....	46
2.2 Методы исследований .....	53
3 Разработка составов бетонов классов В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего .....	57
3.1 Оптимизация состава комплексной минеральной добавки и модифицированного вяжущего .....	57
3.2 Оптимизация составов тяжелых бетонов с модифицированным вяжущим МВ-Д20.....	67
3.3 Влияние модифицированного вяжущего МВ-Д20 на реологические свойства бетонной смеси .....	72
Выводы .....	77
4 Влияние комплексной минеральной добавки на структуру цементной системы и бетона.....	79
4.1 Влияние комплексной минеральной добавки на процессы гидратации цементного камня .....	82
4.2 Влияние комплексной минеральной добавки на теплоту гидратации цемента и процессы твердения бетона .....	91
Выводы .....	98
5 Физико-механические свойства бетона на модифицированном вяжущем МВ- Д20.....	99
5.1 Физико-механические характеристики тяжёлого бетона классов по прочности В25 и В35 на модифицированном вяжущем МВ-Д20.....	101

5.2 Сульфатостойкость тяжёлых бетонов с применением модифицированного вяжущего МВ-20.....	111
Выводы.....	117
Заключение.....	118
Список использованных источников.....	123
Приложение А.....	137
Патент РК №5430 Вяжущая смесь на основе отходов обогащения от 05.03.2021	

## Нормативные ссылки

- В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
- ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия»
  - ГОСТ 22266-2013 «Цементы сульфатостойкие. Технические требования»
  - ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка»
  - ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия»
  - СТ РК 1284-2004 «Щебень и гравий из плотных пород для строительных работ. Технические условия»
  - СТ РК 1213-2003 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний»
  - СТ РК 1217-2003 «Песок для строительных работ. Методы испытаний»
  - ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия»
  - ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний»
  - ГОСТ 27006-2019 «Бетоны. Правила подбора состава»
  - ГОСТ 10181-2014 «Смеси бетонные. Методы испытаний»
  - ГОСТ 7473-2010 «Смеси бетонные. Технические условия»
  - ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам»
  - ГОСТ 12730.5-2018 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости»
  - ГОСТ 25094-2015 «Добавки активные минеральные для цементов. Методы испытаний»
  - ГОСТ Р 56687-2015 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Метод определения сульфатостойкости бетона»
  - ГОСТ 31384-2017 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования»
  - ГОСТ 18105-2018 «Бетоны. Правила контроля и оценки прочности»
  - ГОСТ 30459-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности»
  - ГОСТ 12730.1-2020 «Бетоны. Методы определения плотности»
  - ГОСТ 26633-2015 «Бетоны тяжёлые и мелкозернистые. Технические условия»
  - СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии»
  - ГОСТ 12730.0-2020 «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости»
  - СIV-CU-850-ТСО-2012 «Армированный и неармированный бетон»
  - ГОСТ 5382-2019 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа»
  - ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия»

ASTM C-114 «Стандартная методика химического анализа гидравлического цемента»

ASTM C-260 «Стандартные технические условия для воздухововлекающих добавок к бетону»

ASTM C 452-06 «Стандартная методика испытаний растворов на основе портландцемента на потенциальное расширение при воздействии сульфатов»

## Определения

Модифицированный бетон – бетон, в котором основными модификаторами служат добавки различной природы.

Минеральная добавка – это добавки, получаемые из природного или техногенного сырья, представляют собой порошки и отличаются от химических модификаторов тем, что они не растворяются в воде, являясь тонкодисперсной составляющей твердой фазы бетона.

Микрокремнезем - активная минеральная добавка техногенного происхождения, обладающая высокой пуццоланической активностью, состоящая из сферических частиц размером менее 1 мкм ( $10^{-6}$  м), содержащая аморфный оксид кремния, образующийся в процессе физической конденсации газов в системах газоочистки печей, выплавляющих кремнийсодержащие сплавы, например кристаллический кремний, ферросилиций, ферросиликохром и др.

Минеральная активная добавка – это добавки, обладающие самостоятельной или скрытой гидравлической активностью или пуццоланическим действием (добавки-наполнители или добавки-заменители части цемента).

Отходы обогащения - отходы флотации, гравитации, мокрой и сухой магнитной сепарации (хвосты обогащения)

Комплексная минеральная добавка – сочетание двух и более дисперсных неорганических материалов, вводимых в бетонную или растворную смесь в целях регулирования их технологических и строительно-технических свойств или придания им новых свойств.

Модифицированное вяжущее – вяжущее, с изменённой структурой и свойствами материала под воздействием введения в его состав модификаторов.

Суперпластификатор — добавка для бетона и строительных растворов. Это органическое и неорганическое вещество или их смесь (комплексы), за счет введения которых в состав бетонов и бетонных смесей регулируются направленно и контролируемо их свойства.

Воздуховолекающая добавка – это поверхностно-активные органические вещества, способствующие вовлечению в бетонную смесь при ее перемешивании мелкодисперсного воздуха, равномерно распределенного в бетоне. Действие воздуховолекающих добавок состоит, в насыщении бетонных смесей микропузырьками воздуха размером 0,015...0,030 мм, которые выполняют роль смазки и облегчают взаимное перемещение заполнителей.

Пуццолановая реакция – это химический процесс, в котором пуццолан, материал, содержащий химически активный диоксид кремния и/или оксид алюминия, реагирует с гидроксидом кальция (также известный как лайм) в

присутствии воды. В результате этой реакции образуется гидрат силиката кальция.

Рентгенофлуоресцентный анализ – один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава, т.е. его элементного анализа. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением.

Дифференциально-термический анализ - метод, позволяющий регистрировать разность температур исследуемого вещества и вещества, используемого в качестве эталона, в зависимости от температуры или времени.

ИК-спектроскопия – получение и исследование спектров в инфракрасной области. Методами инфракрасной спектроскопии изучают колебательные и вращательные спектры молекул и определяют по ним химический состав и структуру молекул.

Диспергирование – тонкое измельчение твердого тела или жидкости, в результате которого образуются дисперсные системы: порошки, суспензии, эмульсии, аэрозоли.

Гидравлическая активность – (гидратационная) характеризует скорость изменения степени гидратации вяжущих в в или концентрации новообразований во времени, связанную с интенсивностью нарастания прочности, достигаемой к 28 суткам.

## Обозначения и сокращения

РК	– Республика Казахстан
СТ РК	– Стандарты Республики Казахстан
СНиП	– Строительные нормы и правила
СН РК	– Строительные нормы Республики Казахстан
ГОСТ	– Государственный стандарт
ТУ	– Технические условия
СП	– Суперпластификатор
МК	– Микрокремнезём
МД	– Минеральная добавка
РФА	– Рентгенофазовый анализ
ДТА	– Дифференциально-термический анализ
В/Ц	– Водоцементное отношение
НИИ	– Научно-исследовательский институт
ТОО	– Товарищество с ограниченной ответственностью
АО	– Акционерное общество
ГОК	– Горно-обогатительный комбинат
БГОК	– Балхашский горно-обогатительный комбинат
КНХ	– Камера нормального хранения
ЦЕМ	– Цемент
ПЦ	– Портландцемент
СС ПЦ	– Сульфатостойкий портландцемент
П	– Песок
Щ	– Щебень
ФС	– Ферросилиций
ФСХ	– Ферросиликохром
ФХ	– Феррохром
С3S	– Трехкальциевый силикат
С2S	– Двухкальциевый силикат
С3А	– Трехкальциевый алюминат
С4АФ	– Четырёхкальциевый алюмоферрит



## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Использование в строительной отрасли новых технологий и материалов, изготовленных с применением отходов промышленности имеет высокую экономическую и экологическую значимость. Вследствие огромных техногенных образований в виде отвалов горно-обогатительных комбинатов, которые являются причиной без возвратных потерь природных сырьевых ресурсов, отчуждения земель из сельскохозяйственного оборота и загрязнения огромных территории, возникает научно-практический интерес – возможность использования техногенных продуктов, тем самым расширяя номенклатуру комплексных минеральных добавок.

Введение активных минеральных добавок в цемент дает возможность получить бетон с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, а именно повышают плотность, водонепроницаемость, морозо-, сульфато-, щелочестойкость и солестойкость бетонов и строительных растворов, уменьшая одновременно расход клинкерного цемента

Масштабы строительства объектов с использованием цементного бетона растут с каждым годом, вследствие чего встает вопрос о сокращении расхода клинкерного цемента, в связи с большой энергоемкостью производства, используя активные минеральные добавки. Использование активных минеральных добавок в виде отходов производств обогащения имеет высокую экономическую и экологическую значимость.

Использование отходов Балхашского горно-обогатительного комбината в качестве комплексной минеральной добавки в составе цемента существенно расширяет сырьевую базу строительной индустрии Республики Казахстан и отвечает современным требованиям обеспечения прироста потребности в сырье и материалах, а также соответствует целям программы экологического кодекса РК - управления отходами горнодобывающей промышленности.

Однако производство комплексных минеральных добавок с использованием отходов горно-обогатительных предприятий сдерживается из-за недостаточной изученности их свойств, влияния на процессы гидратации цемента и строительно-эксплуатационные характеристики бетонов на их основе.

Настоящая работа по разработке модифицированного тяжёлого бетона проводилась на базе лаборатории Международной образовательной корпорации в соответствии с научно-техническими программами по комплексному использованию техногенных отходов и в рамках приоритетных направлений – «Глубокая переработка сырья и продукции» Государственной программы по форсированному индустриально-инновационному развитию Республики Казахстан.

**Целью диссертационной работы** является исследование влияния отходов Балхашского горно-обогатительного комбината на строительно-эксплуатационные свойства модифицированного бетона и разработка составов высокопрочных бетонов на основе вяжущего, модифицированного отходами обогащения, активизированных микрокремнеземом.

### **Задачи исследования:**

- разработать комплексную минеральную добавку на основе отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината активированных микрокремнеземом и обосновать его эффективность.
- определить эффективное количество комплексной минеральной добавки в составе цемента (модифицированного вяжущего).
- разработать оптимальные составы тяжелых бетонов классов В25 и В35 с применением модифицированного вяжущего;
- исследовать влияние комплексной минеральной добавки в составе модифицированного вяжущего на основные физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства бетона.
- установить совместимость модифицированного вяжущего с суперпластификаторами различных типов.
- исследовать влияние комплексной минеральной добавки на процессы гидратации цементного камня.

### **Методы достижения поставленных задач:**

Анализ исследования отечественных и зарубежных источников, включающий изучение статей, патентов на изобретение и полезные модели, авторские свидетельства. Изучение мирового опыта, основанного на исследованиях высокопрочных модифицированных бетонов с применением отходов горнодобывающих предприятий. Проведение стандартных методов испытаний физико-механических свойств высокопрочного бетона согласно требованиям нормативно-технической документации – СТ РК, ГОСТ, СН РК и т.д.

Для определения физико-химических свойств модифицированного цементного камня применены методы исследований: термический, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, а также методы ИК-спектроскопии и электронной микроскопии.

### **Научная новизна диссертации:**

- выявлена пригодность отходов Балхашского горно-обогатительного комбината;
- определён состав и обоснована эффективность комплексной минеральной добавки на основе отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината и микрокремнезёма;
- экспериментально подтверждена эффективность применения комплексной минеральной добавки в составе цемента;
- разработан оптимальный состав модифицированного вяжущего с комплексной минеральной добавкой;
- разработаны оптимальные составы тяжелых бетонов с применением модифицированного вяжущего;
- экспериментально исследовано влияние модифицированного вяжущего на основе отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината, активированного микрокремнеземом на физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства бетона;

– изучена совместимость модифицированного вяжущего с суперпластификаторами различных типов;

– установлено влияние комплексной минеральной добавки на процессы гидратации цементного камня тяжелого бетона, а именно, поглощение извести отходами Балхашского ГОКа в начальном периоде (в течение первых 6 часов), которое составило равно 3,0 мг/г, микрокремнезёма – 11,5 мг/г, при более 6 часов - скорость поглощения извести отходами БГОК и микрокремнезёмом уменьшается и составляет, соответственно – 0,5 мг/г и 5,5 мг/г за час. Выявлены две стадии протекания процесса гидратации и твердения тяжёлого бетона на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1% СП MasterGlenium 305: - первая стадия – интенсивная гидратация за счет протекания пуццолановой реакции и образования стабильных гидратов; вторая стадия – замедленная гидратация: от 7 суток до одного года из-за нивелирования деструктивных процессов за счёт пуццолановых реакций.

Научная новизна работы подтверждена Патентом РК №5430 Вяжущая смесь на основе отходов обогащения от 05.03.2021.

#### **Практическая значимость диссертации:**

– разработан оптимальный состав модифицированного вяжущего с применением комплексной минеральной добавки, состоящей из отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината (БГОК) и микрокремнезёма;

– разработаны составы эффективных высокопрочных тяжелых бетонов на основе полученного модифицированного вяжущего;

– изучены основные физико-механические свойства бетонов класса В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего и исследованы физико-химические процессы, протекающие в цементной системе;

– установлено, что применение модифицированного вяжущего на основе сульфатостойкого портландцемента ЦЕМ I 42,5 СС ТОО «Каспий Цемент» позволяет снизить относительную деформацию бетона в агрессивной среде класса В35 на 12%.

**Объектом исследования является** высокопрочный тяжелый бетон на основе вяжущего, модифицированного отходами БГОК и микрокремнезёмом.

**Предмет исследования:** влияние комплексной минеральной добавки на теплоту гидратации цемента и процессы твердения бетона; влияние модифицированного вяжущего на реологические свойства бетонной смеси; исследование процессов, обеспечивающих высокую прочность и сульфатостойкость бетона.

Методы исследования: в диссертационной работе использованы современные методы исследования, соответствующие требованиям нормативно-технической документации.

#### **Научные положения, выносимые на защиту:**

– исследование пуццолановой активности для получения оптимального состава комплексной минеральной добавки, состоящей из отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината и микрокремнезёма;

- исследование влияния полученной комплексной минеральной добавки на технические характеристики цемента;
- исследование влияния модифицированного вяжущего, полученного применением комплексной минеральной добавки, на физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства бетонов;
- закономерности влияния комплексной минеральной добавки на процессы гидратации цементного камня.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждены:**

- результатами методов исследований: физико-механического, химического, дифференциально-термического, рентгенографического и рентгенофлуоресцентного, а также, методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии;
- данными по испытанию и исследованию тяжёлых модифицированных бетонов класса В25 и В35 на основе разработанного модифицированного вяжущего МВ-Д20.

**Личный вклад автора в науку**

Заключается в постановке цели работы и основных задач исследования, проведение испытаний и исследований; разработке оптимального состава соотношения отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината и микрокремнезёма в составе комплексной минеральной добавки; разработке состава модифицированного вяжущего с применением комплексной минеральной добавки и составов тяжёлых бетонов классов В25 и В35 на ее основе; определении строительно-эксплуатационных характеристик тяжёлых бетонов класса В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего.

**Апробация работы.** Основные положения работы доложены и обсуждены на международных конференциях:

- 5-й международной научно-практической конференции «Современная наука и молодые учёные» (Пенза, 2021);
- международной научно-практической конференции посвященной 80-летию доктора технических наук, профессора, академика МАНЭБ Тилегенова И.С. и 20-летию Международного научного журнала Вестник ТарГУ «Природопользование и проблемы антропосферы» на тему: «Природопользование и актуальные проблемы экологии и безопасности жизнедеятельности человека в XXI веке» (Тараз, 2021).

**Публикации.** Результаты диссертации опубликованы:

1. Патент на полезную модель «№5430 «Вяжущая смесь на основе отходов обогащения» от 05.03. 2020 г.
2. Научные аспекты управления реологическими характеристиками бетонной смеси // Вестник Ошского ГУ. – 2020. – С. 7-11.
3. Исследования процесса твердения и структурообразования бетона с использованием модифицированных вяжущих веществ // Вестник КазГАСА. – 2020. – №4(78). – С. 163-167.

4. Технологические способы повышения активности минеральных добавок //Сб. статьей 5-й международной научно-практической конференции «Современная наука и молодые учёные» (Пенза: Наука и Просвещение, 2021. – С. 36-38).

5. Physico-mechanical properties of heavy concrete with a complex mineral additive // The Scientific Journal of the Modern Education & Research Institute. – 2021. – №16. – p. 71-76.

6. Технологические способы повышения строительно-эксплуатационных свойств тяжелого бетона // Материалы Международной научно-практической конференции посвященной 80-летию доктора технических наук, профессора, академика МАНЭБ Тилегенова И.С. и 20-летию Международного научного журнала Вестник ТарГУ «Природопользование и проблемы антропосферы» на тему: «Природопользование и актуальные проблемы экологии и безопасности жизнедеятельности человека в XXI веке» (Тараз: Dulary University, 2021. – Т. 2. – С. 34-37).

7. The effect of a complex mineral supplement on the hydration of alite. – ALITinform: Cement. Concrete // Dry Mixtures. – 2021. – №3(64). – P. 84-92.

8. Structural characteristics and performance of concrete with a composite modifying additive // Architectura and Engeneering. – 2022. – Vol. 7, №2. – P. 86-95.

9. The effect of complex additives on the heat of cement hydration and concrete hardening processes // Journal of the Balkan Tribological Association. – 2022. – Vol. 28, №6. – P. 897-912.

10. Исследование свойств модифицированного вяжущего полученного на основе отходов обогащения ГОК // Вестник КазГАСА. – 2024. – №2 (92). – (в печати).

11. Строительно-эксплуатационные свойства бетонов на модифицированном вяжущем // Вестник КазГАСА. – 2024. – №2 (92). – (в печати).

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе: 2 статьи в изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science; в журналах из перечня изданий Комитета по обеспечению качества в сфере науки и образования – 3 статьи; в сборниках Международных научно-практических конференций – 2 статьи; в других международных изданиях – 2 статьи, в иных изданиях Республики Казахстан – 1 статья, а также получен 1 патент на полезную модель (Приложение А).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 разделов и основных выводов, содержит 37 таблиц, 28 рисунков, список использованных источников из 208 наименований и 1 приложения.

## 1 Современные представления и основные способы получения модифицированного бетона

В последние годы в строительной индустрии наблюдается устойчивый рост применения в строительстве модифицированного добавками бетона и железобетона различного назначения, в частности, для жилищного строительства и при устройстве дорог и инфраструктуры.

Этому способствовали широкомасштабные научные исследования ученых разных стран, которые позволили разработать современные теоретические основы получения бетонов заданных свойств с широким спектром их применения в различных эксплуатационных средах.

Свойства бетона определяются его структурой. Процесс формирования структуры бетона включает несколько этапов: выбор сырья, проектирование состава, приготовление, укладка и уплотнения, бетонной смеси и твердение бетона. Для получения высококачественной структуры необходимо активное управление структурообразованием бетона на всех технологических переделах.

Наибольшее влияние на свойства бетона оказывает структура цементного камня. Внутренние структурные связи различных компонентов затвердевшего бетона незначительно различаются по величине и определяющее значение на свойства железобетонных изделий имеет объем и характер пористости цементного камня, и структура кристаллического сростка.

На прочность цементного камня влияет соотношение между кристаллической и гелеобразной составляющими (при оптимальном соотношении достигается лучшая плотность контактов между элементами твердой фазы), наличие тонкодисперсного микронаполнителя [1].

Микронаполнитель увеличивает плотность цементного камня, а наноземлементы упрочняют контактную зону [2]. Реальный цемент является полиминеральным материалом. Структура затвердевшего цементного камня состоит из кристаллических элементов различных размеров и конфигурации. В соответствии с законами физики твёрдого тела и вероятностно-статистической теории прочность подобных материалов зависит от размеров структурных элементов, характера пористости (применительно к цементному камню) и прочности контактов между элементами твёрдой фазы [3].

С помощью электронного сканирующего микроскопа и малоуглового рентгенофазового анализа авторами [4] было изучено влияние структуры цементного камня на его прочность. Применение химических добавок и различных режимов твердения позволило в заметных пределах изменять размеры кристаллов и пор в цементном камне и соответственно его прочность. Результаты исследования показывают, что с уменьшением среднего размера кристаллов прочность цементного камня возрастает. Поэтому для получения высокопрочных бетонов особое значение имеет создание плотной тонкозернистой структуры цементного камня.

Заметное влияние на структуру и свойства бетона оказывает заполнитель. Введение заполнителя, особенно крупного, огрубляет структуру, возрастает

вероятность появления крупных дефектов, в первую очередь, в контактной зоне между заполнителем и цементным камнем и, соответственно, приводит к понижению прочности бетона.

Для получения качественного бетона необходимо тщательно приготовить, уложить и уплотнить бетонную смесь. Заполнитель заметно влияет на водопотребность бетонной смеси: с увеличением его содержания и уменьшением крупности возрастает водопотребность бетонной смеси. Дополнительная вода (по сравнению с цементным тестом), вводимая в бетонную смесь для обеспечения ее заданной подвижности, уменьшает плотность бетона и понижает его прочность [5]. Наиболее заметно понижается максимально достижимая прочность бетона. Введение суперпластификаторов или комплекса «суперпластификатор-активная добавка или активизирующий компонент», не изменяя общих закономерностей влияния заполнителя на свойства бетонной смеси и бетона позволяет значительно снизить водопотребность бетонной смеси, существенно уплотнить и улучшить структуру бетона и, соответственно, повысить его прочность.

На прочность бетона оказывает влияние и прочность заполнителя. Согласно теории разрушения бетона рекомендуют прочность крупного заполнителя на 20% выше прочности бетона [6]. Поэтому на известняковом заполнителе получают бетоны с максимальной прочностью 40-60 МПа, на гранитном – 80-120 МПа, на особо прочных горных породах (габбро-диабазе, базальте) – 150-180 МПа. Для получения более прочных материалов требуется переход на более мелкие и прочные заполнители, например, кварцевые пески из высокопрочных горных пород, так как в более мелких зёрнах материала более однородная структура и меньше вероятность появления дефектов, снижающих прочность зёрен [7].

В отличие от ряда известных материалов структура модифицированного бетона и строительных композитов гидратационного твердения формируется в течение длительного времени, проходя через ряд превращений.

Структура бетонной смеси постоянно изменяется после приготовления и фиксируется в процессе ее схватывания. Полученная первоначальная структура бетона затем постепенно уплотняется за счёт новообразований цемента в процессе его гидратации и соответственно возрастает прочность бетона.

Качество первичной структуры имеет большое значение для получения плотной и прочной структуры затвердевшего бетона. Если первичная структура имеет много дефектов и недостатков, то никаким последующим твердением их невозможно исправить. Поэтому для высокопрочных бетонов необходимо чтобы первичная структура была достаточно плотной, тонкозернистой с максимальным насыщением твёрдой фазой и отсутствием заметных дефектов [8].

Таким образом, в технологии высокопрочных бетонов необходимо выполнять условия, обеспечивающие получение надлежащей структуры бетона и, соответственно, его высокой марки. К ним, в первую очередь, можно отнести [9-11]:

- применение высокопрочных цементов и заполнителей, особенно эффективно применение композиционных вяжущих веществ;
- предельно низкое водоцементное отношение, обеспечивающее высокую первоначальную плотность структуры;
- правильный подбор соотношения различных компонентов твердой фазы, позволяющий получить особо плотную структуру материала;
- высокий предельно допустимый расход цемента, обеспечивающий надёжное заполнение порового пространства новообразованиями цемента;
- применение суперпластификаторов и комплексных добавок, способствующих повышению плотности бетона и управлению его структурообразованием;
- введение наноэлементов для улучшения межфазового взаимодействия и упрочнения контактной зоны;
- особо тщательное перемешивание и уплотнение бетонной смеси для обеспечения однородности полученной структуры бетона;
- создание наиболее благоприятных условий твердения бетона.

Установлено, что в композиционных вяжущих веществах модификаторы, например, суперпластификаторы, и активные минеральные компоненты вводятся непосредственно при помолу вяжущего. За счет этого удается увеличить оптимальную дозировку суперпластификатора до 2-3% (при введении в бетонную смесь 1-1,5%) и получить вяжущее с повышенной удельной поверхностью (5000-6000 см<sup>2</sup>/г), высокой однородностью и оптимальным для получения плотного цементного камня соотношением между различными элементами твёрдой фазы. В результате бетонная смесь может укладываться при предельно низких водоцементных отношениях (В/Ц – 0,2), в то время, как для обычной качественной бетонной смеси минимальное В/Ц отношение составляет приблизительно – 0,4, а для бетонной смеси с суперпластификатором – 0,3 [12].

Следует особо отметить, что применение низких водоцементных отношений обеспечивает быстрый рост прочности высокопрочных бетонов в раннем возрасте. Уже через 8-10 часов прочность может достигать 10-20 МПа, с достаточно высоким расходом цемента, а через сутки – 30-100 МПа [13]. При этом такие бетоны обладают повышенным выделением тепла вследствие быстрой гидратации цемента в раннем возрасте. Это значительно упрощает проведение бетонных работ в зимний период: достаточно применение подогретых смесей и кратковременного термосного выдерживания без специальных мероприятий, обычно применяемых при зимнем бетонировании. Быстрый набор прочности также существенно ускоряет возведение монолитных конструкций и сооружений.

Многокомпонентность высокопрочных бетонов требует перехода к компьютерному проектированию его составов. Для этого необходимо более детальное изучение влияния различных факторов на структуру и свойства бетона, выявление закономерностей, которые могли бы быть положены в основу технологических расчётов [14].



## 1.1 Научно-технические предпосылки применения комплексных минеральных добавок в производстве модифицированных вяжущих

Работы ряда ведущих научно-исследовательских институтов в области бетона и железобетона [15] показали возможность существенного улучшения качественных и технологических характеристик бетона при использовании вяжущих, полученных помолом клинкера или домолом цемента совместно с суперпластификатором или другими высокоэффективными добавками. В измельчённом клинкере происходит своеобразная модификация активных поверхностей за счёт возникновения твердофазной реакции между органическими добавками и полиминеральным порошком клинкера (цемента), вследствие которой такие органоминеральные модифицированные вяжущие отличаются низкой водопотребностью (на 35-40% ниже, чем у традиционного портландцемента), что положительно отражается на комплексе свойств бетонной смеси и бетона.

Вяжущее низкой водопотребности прежде всего отличает возможность получения высококонцентрированных дисперсий с низкой вязкостью при предельно малом влагосодержании, соответствующем стехиометрии реакций гидратации клинкерных минералов, что положительно влияет на структуру и физико-механические свойства цементного камня. Как показано в работах [16], в процессе гидратационного твердения таких вяжущих формируется тонкодисперсная и тонкопористая структура, обеспечивающая получение композиционных материалов с прочностью, превосходящей прочность обычных бетонов в два раза и более.

В последние годы опережающими темпами развивается применение в технологии бетона синтетических суперпластификаторов многоцелевого назначения, получаемых за счет целенаправленного синтеза продукта с использованием нескольких сырьевых компонентов.

Известны модификаторы, представляющие собой продукты совместной конденсации нафталинсульфокислоты, бензосульфокислоты и формальдегида, уменьшающие содержание воздуха в бетоне и его усадку, продукты конденсации нафталинсульфокислоты, меламина и формальдегида, позволяющие увеличить прочность бетона при растяжении и его трещиностойкость. Следует ожидать дальнейшего расширения создания и применения в технологии бетона полифункциональных модификаторов [17-19].

Несмотря на большое разнообразие выпускаемых промышленностью суперпластификаторов и комплексных добавок, объем их применения в Казахстане и странах СНГ относительно невелик. Это, в первую очередь, в частности в Казахстане, связано с отсутствием предприятий по производству современных модификаторов, хотя анализ состояния сырьевой базы показывает, что эффективные модификаторы современной номенклатуры можно производить непосредственно в республике, и таким образом решить проблему импорто-замещения.

Поэтому для дальнейшего расширения границ применения и увеличения объема производства железобетонных изделий и конструкций и возведения

монолитных сооружений с использованием суперпластификаторов необходимо изыскать способы разработки подобных добавок из недефицитного сырья, имеющего сравнительно невысокую стоимость. При этом возникает необходимость всесторонних исследований влияния новых типов суперпластификаторов и комплексных минеральных добавок на свойства цементных систем [20-24].

Страны СНГ обладают большими возможностями в получении новых модификаторов на основе продуктов нефтехимии [25-28]. Внедрение в строительстве более дешёвых модификаторов является чрезвычайно важным обстоятельством, так как широкое применение синтетических модификаторов, создаваемых разными фирмами, затрудняется из-за их высокой стоимости [29]. Иногда достигаемый эффект улучшения свойств бетона не компенсирует те затраты, которые необходимо сделать при введении в бетон комплексного модификатора.

Последним поколением суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных полимеров – это поликарбоксилатные эфиры. По строению это привитые сополимеры. Отличаются они тем, что диспергирование (дефлокуляция, разрушение агломератов, пластификация и т.д.) происходит по электростерическому принципу (электростатическое + стерическое (пространственное) диспергирование (отталкивание мелких частиц). Водоредуцирующий эффект их обусловлен более значительным «эффектом стерического отталкивания», вызванным конформацией и молекулярным строением получаемого полимера [30].

По мнению О.П. Мчедлова-Петросяна [31], для создания материалов с заданными свойствами технологические процессы должны разрабатывать с комплексным применением физико-химических и физико-механических воздействий. К основным принципам, позволяющим управлять структурообразованием, автор относит принципы когерентности, то есть соответствия между характеристикой исходных материалов и методом их обработки, оптимальной дисперсностью, гомогенностью и предельным уплотнением. Управляемое структурообразование впервые осуществлено на практике в виде разработок по компенсационному упрочнению расширяющихся составов на основе портландцемента.

Создавая оптимальные условия твердения путем введения химических добавок, удаётся существенно снизить структурную пористость цементного камня и добиться значительного роста его прочности при изгибе. Направленное структурообразование при твердении цементного камня с минеральными добавками может существенно улучшить такие эксплуатационные свойства бетонов, как проницаемость, морозостойкость, стойкость в агрессивных средах, трещиностойкость, сопротивление сжимающим, растягивающим, изгибающим нагрузкам и т.д. [22, с. 143].

Процесс твердения многокомпонентных вяжущих зависит от минералогического состава компонентов, их соотношения и активности, водоцементного отношения, внешних факторов (температура, давление) и не

достигает стабильности даже в длительные сроки. Для получения вяжущих с заданными свойствами перспективно создание композиционных материалов, состоящих из двух или нескольких компонентов, оказывающих различное действие.

В современных технологиях строительных материалов доминируют процессы, основанные на потреблении энергии извне: гидротермальная обработка, обжиг. Вместе с тем некоторые вещества с неупорядоченной внутренней структурой обладают свободной энергией. К таким веществам относятся тонкодисперсные минеральные продукты, характеризующиеся развитой удельной поверхностью, в частности различные промышленные отходы: асбестоцементного, сахарного производства (карбонатный дефекат), золы, шлаки, шламы. Одновременное применение нескольких отходов производств, содержащих различные компоненты, расширяет число возможных сочетаний компонентов для получения определенных качественных характеристик цементного камня, таких как активность, самоупрочнение, коррозионная стойкость, водо- и морозостойкость, и другие [22, с. 156].

Как утверждают авторы статьи о применении горных отходов [23, р. 122483] комбинация обработок может улучшить извлечение токсичных и критических элементов из вторичных ресурсов, изменить физико-химические свойства материалов и обеспечить устойчивость стратегий. Остатки горнодобывающей промышленности можно обрабатывать электродиалитическим процессом или в сочетании с термическим процессом и повторно использовать в растворах на основе цемента путем замены 10, 25 и 50% содержания цементного вяжущего. Это исследование продемонстрировало техническую и экономическую осуществимость строительных растворов, изготовленных из обработанных отходов добычи полезных ископаемых, а именно, в тех случаях, когда ключевым фактором является прочность на изгиб. Механические свойства растворов подтвердили их совместимость с кладочными растворами и стенами из обожженного кирпича. Поэтому, перспективно создание композиционных вяжущих материалов, состоящих из двух или нескольких компонентов, по свойствам взаимно дополняющих друг друга, например композиций силикатных материалов с полимерами и волокнами различного происхождения, с кремнеземистыми и карбонатными добавками, в том числе, в виде промышленных отходов. Использованию техногенного сырья посвящены множество трудов Лесовика В.С. Были получены строительные материалы с улучшенными строительно-эксплуатационными свойствами из отходов горнорудного производства [32].

В качестве минеральных добавок для вяжущих и бетонов используются природные и техногенные вещества в дисперсном состоянии, нерастворимые в воде и характеризующиеся крупностью зёрен менее 0,16 мм. Несмотря на различную эффективность, минеральные добавки имеют близкий качественный химический состав (оксиды кремния, алюминия, железа и другие). Различия заключаются в их минералогическом составе, соотношении компонентов и степени дисперсности, обуславливающих преобладающий механизм их

действия в цементных системах [33]. Активность минеральных добавок, то есть способность связывать гидроксид кальция в присутствии воды при обычных температурах, обусловлена содержанием в них веществ, находящихся в химически активной форме. Характер и интенсивность взаимодействия минеральной добавки с известью зависит от количества в ней тех или иных химически активных веществ [22, с. 165].

В цементной промышленности широко применяют природные пуццолановые добавки – трепел, опоки, диатомит, активные вулканические породы, глины, обожженные при 600-700°C, а также активные золы и другие материалы. Их введение в состав цемента качественно не меняет характер взаимодействия клинкерных минералов с водой, однако скорость гидролиза и гидратации возрастает [22, с. 186-189]. Происходит взаимодействие пуццолановых добавок с выделяющейся при гидратации цемента известью с образованием при обычной температуре соединений группы CSH(I)), причем в зависимости от концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе значение C/S может колебаться в пределах 0,8-1,5.

Экономичность производства смешанных вяжущих в значительной мере определяется технологичностью применяемых добавок. С этой точки зрения представляет интерес использование зол ТЭС, шлаков цветной и черной металлургии, фосфорных шлаков, известково-карбонатных отходов, отходов асбестового и асбестоцементного производств, песков, опок и других местных сырьевых материалов, и техногенных продуктов. В зависимости от свойств добавки возможно получение многокомпонентных вяжущих для бетонов со специальными свойствами: быстротвердеющих, высокопрочных, водостойких, морозостойких, химически стойких, жаростойких и других при значительной экономии цементной составляющей. Комбинация химических и минеральных модификаторов, а также выбор способа приготовления, дают возможность оптимизировать свойства вяжущего для решения разнообразных конкретных задач с максимальной эффективностью. Это позволяет увеличить значение основных показателей, повысить эффективность использования сырья и значительно упростить технологию за счет замены и последующего ввода нескольких составляющих одним компонентом — композиционным вяжущим [34].

В технологии бетона для экономии портландцемента и улучшения ряда строительно-эксплуатационных характеристик бетонных и железобетонных изделий широко применяют дисперсные минеральные добавки – наполнители (микронаполнители). Их вводят обычно в количестве более 5% от массы цемента.

По происхождению добавки этого типа бывают как природными, так и техногенными. Минеральные добавки принято разделять в зависимости от их пуццолановой активности на инертные и активные. В группу активных добавок или пуццолан входят материалы, способные вступать при нормальной температуре в химическую реакцию с гидроксидом кальция с образованием соединений, обладающих вяжущими свойствами. При твердении бетонов

источником гидроксида кальция являются основные минералы, входящие в портландцементный клинкер и подвергаемые гидролизу при воздействии воды [33, с. 35].

В основу классификации активных минеральных добавок, принятой в европейских странах и США, положены их активность и химико-минералогический состав.

Стандарт США устанавливает состав и требования к трем классам минеральных добавок, вводимых в бетонную смесь [4, р. 3-13]:

– класс N – сырые и обожженные натуральные пуццоланы (диатомиты, сланцы, туфы, пеплы, пемза);

– класс F – зола-уноса, получаемая при сжигании антрацита или битуминозных углей;

– класс C – зола-уноса, получаемая из бурого угля.

Как активный наполнитель бетонных смесей наиболее широко применяют низкокальциевую каменноугольную золу-уноса тепловых электростанций, состав и требования к которой регламентирует ГОСТ 25818-2017 «Зола-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия».

Среди техногенных продуктов особое положение занимает зола-унос с высокой удельной поверхностью (450-550 м<sup>2</sup>/кг), обладающая пуццолановой активностью. Известно, что такие широко используемые природные пуццолановые добавки, как трепел, диатомит, опока, вулканический шлак и другие повышают коррозионную стойкость портландцемента, однако вследствие высокой удельной поверхности добавки получаемый портландцемент обладает высокой водопотребностью и удерживает значительное количество воды, что отрицательно сказывается на морозостойкости [23, р. 122483].

В отличие от этих пуццоланов зола благодаря сферической форме большей части зерен обеспечивает повышенную удобоукладываемость бетонной смеси, снижает водопотребление, увеличивает плотность бетона, что приводит к возрастанию его прочности и морозостойкости.

По фазово-минералогическому составу в золах выделяют стекловидное, аморфизованное глинистое, кристаллическое и органическое вещество [22, с. 194]. Наиболее распространенной в золах аморфной фазой является кремнеземное стекло.

По данным А.В. Волженского, растворимый  $SiO_2$  в золе содержится в пределах 1,5-6%. Второй фазой, обуславливающей гидравлическую активность зол, является аморфизованное глинистое вещество.

Установлено [9, с. 56], что в результате фазовых превращений глинистого вещества минеральной части угля при его сжигании появляются различные по составу и свойствам фазы: не полностью дегидратированное и аморфизованное глинистое вещество, сохраняющее искаженную кристаллическую решетку и способное к регидратации; аморфизованное, но не спекшееся вещество с развитой удельной поверхностью, состоящее в основном из тонкой

механической смеси аморфных кремнезема и глинозема, и спекшееся, остеклованное с поверхности агрегатов вещество.

Согласно А.В. Волженскому, из стекловидной части зол выщелачиваются оксиды кремния и алюминия. Растворимость глинозема при 20°C весьма незначительна – 0,06 г/л, поэтому раствор становится быстро насыщенным по  $Al_2O_3$ , и его выщелачивание из золы прекращается. При снижении концентрации  $CaO$  растворимость  $Al_2O_3$  повышается и может достигать 0,32-0,33 г/л.

Свободная кремнекислота и глинозем определяют гидравлическую активность золы. Авторы [19, р. 9805; 33-35] предложили совокупный показатель гидравлической активности, который характеризуется процентным отношением суммы растворимых  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  к растворимой  $CaO$ .

Изучению процессов структурообразования золоцементного камня большое внимание уделено в работах [20, с. 15-16; 21, с. 9-12; 22, с. 3-238; 23, р. 122483; 35-39]. Показано, что при твердении золопортландцемента дополнительно к продуктам гидратации клинкерных минералов в зависимости от активности зол возникает большее или меньшее количество цементирующих новообразований, представляющих собой ряд гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, преимущественно в виде тоберморит подобного геля. Механизм пуццолановой реакции высококремнеземистого стекла с гидроксидом кальция подробно изучен [36, с. 3-25]. Продукты пуццолановой реакции заполняют полностью или частично капиллярные поры бетона и уплотняют его, препятствуя проникновению агрессивных жидкостей, и повышают стойкость бетона и арматуры в нем. Качество золоцементных бетонов повышается, улучшаются деформативные свойства, снижаются деформации ползучести и усадки, повышается водонепроницаемость, сульфатостойкость [36, с. 25].

Известно применение асбестоцементных отходов для увеличения прочности при изгибе, трещиностойкости цементного камня и бетонов [40]. Асбест ускоряет гидратацию и твердение цемента, вследствие армирующего действия волокон повышает прочность изделий, особенно при растяжении и ударных нагрузках, препятствует возникновению, росту и раскрытию трещин [41]. Благодаря развитой поверхности распушённый асбест удерживает частицы цемента, в результате чего образуется однородная асбестоцементная масса и свежесформованное изделие обладает достаточной первоначальной связностью. Исследования [36, с. 53] показали, что отходы асбестоцементного производства, состоящие из продуктов гидратации и карбонизации портландцемента и асбестовых волокон, позволяют повысить тиксотропию тампонажных растворов, увеличить прочность на изгиб и растяжение, улучшить их деформативность и трещиностойкость, а также сцепление цементного камня с подложкой.

Тонкодисперсные карбонатные добавки, вводимые в цемент в количестве 20–30 % масс., играют важную структурообразующую роль в формировании цементного камня, модифицируют его структуру и благоприятно влияют на строительные-технические свойства [40, с. 27]. Хорошая размалываемость

карбонатных пород позволяет снизить энергозатраты при помолу многокомпонентных вяжущих.

Вяжущие с карбонатными добавками целесообразно получать на базе цементов с повышенным содержанием  $C_3A$  и применять в бетонах, твердеющих в нормальных температурных условиях, поскольку такие цементы хуже ведут себя при гидротермальной обработке [41, с. 102-122]. Применение карбонатных добавок способствует уменьшению водопотребности, расслаиваемости бетонных смесей, повышению их водоудерживающей способности, снижению усадки бетона, а также улучшает его стойкость агрессивному воздействию окружающей среды [42].

Активная структурообразующая роль тонкодисперсных карбонатных частиц в формирующемся цементном камне определяется, прежде всего, химическим взаимодействием карбонатов кальция и магния с продуктами гидратации алюмосодержащих фаз клинкера, которое сопровождается благоприятными изменениями морфологии и стабильности образующихся кристаллогидратов. На рентгенограммах, гидратированных образцов из смесей  $C_3A$  и  $C_4AF$  с карбонатами кальция и магния обнаружены гексагональные гидроалюминаты кальция  $C_4AF$  и моногидрокарбоалюминат – комплексное соединение состава  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ .

Моногидрокарбоалюминат кальция кристаллизуется в виде гексагональных пластинчатых кристаллов, которые быстро увеличиваются в размерах и превращаются в прочно сросшиеся кристаллические конгломераты [36, с. 27].

Карбонатные отходы сахарного производства, состоящие в основном из карбоната кальция, содержат примеси сахара, других органических веществ, которые могут оказывать своё как положительное, так и отрицательное влияние на процессы схватывания и твердения цемента.

Формирование структуры и конечные свойства материалов на основе цементов в большой степени зависят от первоначальных условий твердения, в которых образуется первичный гидратный сросток, определяющий потенциальные возможности твердеющей системы. В этом отношении представляет интерес изыскание способов воздействия на первые стадии процессов твердения вяжущего с целью создания оптимальных условий для их последующего развития, в первую очередь в нормальных условиях и при пониженных температурах [43-45].

Добавки, применяемые в бетонах, обычно обладают полифункциональным действием. Индивидуальные модификаторы свойств наряду с усилением основного положительного эффекта изменяют, иногда с ухудшением, некоторые другие важные строительно-технические свойства бетонной смеси и бетона.

Органические вещества, вводимые для пластификации бетонных смесей и гидрофобизации бетона, одновременно замедляют процессы твердения вяжущих, что отрицательно отражается на производительности заводов. Электролиты ускоряют процесс твердения, но некоторые из них способствуют развитию коррозии арматуры, увеличивают гигроскопичность бетонов [46]. Поэтому важной следует считать задачу изыскания добавок

полифункционального действия на основе многокомпонентных систем для одновременного улучшения свойств бетонной смеси, ускорения твердения бетона, повышения его прочности и долговечности, улучшения деформативных свойств. Актуальна разработка добавок для получения особо прочных, быстротвердеющих, антикоррозионных и других специальных бетонов.

Значительный эффект в технологии бетона может быть получен применением добавок полифункционального действия, модифицирующих структуру цементного камня. Изменяя состав и свойства жидкой фазы, такие добавки определяют условия формирования гидратов, что позволяет рассматривать их как фактор направленного воздействия на структуру цементного камня. При этом удается существенно улучшить капиллярно-пористую структуру цементного камня и повысить его плотность, добиться значительного роста прочности цементного камня не только при сжатии, но и при изгибе [47].

В последнее время для регулирования свойств бетона находят применение комплексные органоминеральные добавки, представляющие собой смеси органических и неорганических соединений [48, 49]. С точки зрения ускорения твердения бетона в ранние сроки особый интерес привлекают суперпластификаторы в сочетании с добавками электролитов.

Наиболее эффективными ускорителями твердения считаются хлористые соли, особенно хлористый кальций. Для получения быстротвердеющих бетонов без тепловлажностной обработки рекомендовано применение совместной добавки гипса и хлористого кальция [48, с. 86]. При оптимальной добавке (3-5% гипса и 2% хлористого кальция) прочность бетона в суточном возрасте повышается в 2-3 раза по сравнению с прочностью бетона без добавки.

По мнению У. Аяпова [42, с. 10], бетоны с добавками ускорителями склонны к сравнительно быстрому «старению» вследствие кристаллизации гидратных новообразований. Для обеспечения долговечности бетона путем придания ему мелкокристаллической (полуколлоидной) структуры предложено одновременно с ускорителями твердения вводить тонкомолотые активные добавки. При оптимальном сочетании кремнеземистой добавки и добавки ускорителя (15% опоки и 2%  $\text{CaCl}_2$ ) через сутки обычного твердения прочность бетона составила 77% от 28-и суточной и оказалась выше 28-и суточной прочности бетона без добавки. То есть, одновременное введение в бетон оптимального количества высокоактивных гидравлических добавок и электролитов позволяет получить за сутки обычного твердения такую же или даже большую прочность, как в 28-и суточном возрасте.

Однако ускорение твердения бетона хлорсодержащими добавками имеет ряд ограничений, а для многих конструкций, в частности, предварительно напряженных, исключается. В связи с этим актуальны работы по изысканию эффективных химических ускорителей твердения, не вызывающих коррозии как арматуры, так и самого бетона.

Наряду с большим количеством рекомендованных химических ускорителей твердения получили распространение комплексные соли, в частности,



хлористые и серноокислые соли-электролиты в сочетании с нитритами кальция и натрия, тринатрийфосфатом для предотвращения коррозии арматуры.

В присутствии добавок-ускорителей обычно наблюдается повышение пластичности бетонных смесей, однако быстрая потеря подвижности во времени ввиду сокращения сроков схватывания затрудняет производство работ. Для повышения качества бетонной смеси и бетона с одновременным сокращением расхода цемента рекомендуется применять добавки-ускорители твердения бетона в сочетании с пластификаторами и суперпластификаторами. Применение комплексных добавок позволяет получать удобообрабатываемые бетонные смеси, приводит к повышению морозостойкости и водонепроницаемости бетона.

Наибольшее распространение в странах СНГ получил суперпластификатор С-3 в виде водного раствора 33-40%-ной концентрации. Однако применение жидких добавок создает ряд проблем: при транспортировке и хранении водных добавок требуется положительная температура и «чистые» емкости. В жидких добавках содержится 60-70% воды, что при транспортировке экономически не выгодно. Зимой водные растворы добавок замерзают, а при оттаивании расслаиваются, что ухудшает свойства добавок или приводит к их полной негодности [36, с. 221]. Кроме того, добавку в виде водного раствора нельзя ввести в состав вяжущего при помеле. Поэтому перспективно создание многокомпонентных химических добавок в виде сухого продукта на основе жидкого органического компонента и минерального адсорбента. В основу технологии таких добавок положены различные способы.

Исследованиями [49, с. 226] обосновывается техническая целесообразность и экономическая эффективность применения в производстве вяжущих низкой водопотребности сухих водопонижающих добавок в гранулированном или окускованном виде, которые получались на основе жидких модифицированных лигносульфонатов и минерального компонента, например, цемента, пыли ферросилиция, золы-уноса и т.д., в аппаратах экструзионного типа.

Предложена комплексная добавка [50] для улучшения свойств бетона, увеличения подвижности смеси, замедления ее потери во времени, а также ускорения твердения бетона при положительной температуре. Для производства добавки используется алюминийсодержащие отходы. Это могут быть золы, нефелины, шлаки. В качестве сульфатосодержащего реагента применяется железный купорос и гидролизная серная кислота. Добавка вводится взамен части клинкера и гипса в количестве 3%. Испытания цементов показали, что их активность в суточном возрасте выше контрольной на 20-25%.

Органоминеральные добавки полифункционального действия, позволяющие регулировать свойства как бетонной смеси, так и затвердевшего бетона и получать бетоны с высокими технологическими и эксплуатационными свойствами, получают все более широкое распространение в технологии вяжущих, бетона и железобетона. Известны комплексные органоминеральные добавки пластифицирующего и гидрофобно-пластифицирующего действия, минеральная часть которых представлена дисперсным наполнителем в виде микрокремнезема, золы, гранитного порошка, волокнистых и других

ингредиентов [51]. Целенаправленный выбор органического и минерального компонентов добавок дает возможность регулировать процессы твердения и свойства вяжущих систем.

Аналитический подход к международной и отечественной практике в области строительства показывает, что бетон и железобетон – самые массовые строительные материалы, во многом определяющие уровень строительного потенциала в стране. Многие выдающиеся ученые в области бетоноведения придерживаются такой генеральной точки зрения, что бетон еще далеко не исчерпал своего потенциала в направлении энерго- и ресурсосбережения, долговечности, надежности и др. [52].

Известно, что проблема повышения качества и долговечности бетона и железобетона во многих практически важных случаях может быть успешно решена путем использования новых химических добавок или, как принято сейчас их называть, модификаторов. Данное название происходит от природы их воздействия на цементные системы. Эти воздействия приводят к изменениям, например, в структуре цементного камня, что позволяет целенаправленно управлять кинетикой структурообразования и качеством макро-и микропористости цементного камня. Данное обстоятельство можно рассматривать как один из приемов получения бетонов заданных физико-технических свойств.

Под модифицированием подразумевается такое воздействие, при котором существенно изменяются структура и строительно-эксплуатационные характеристики бетонных и железобетонных изделий и конструкций путем введения в его состав определенных веществ при практически неизменном количестве основных составляющих бетонной смеси [14, р. 118141; 15, р. 101147; 16, с. 16-19; 17, р. 10112-1-10112-15; 18, р. 598-603; 19, р. 9805; 20, с. 15-16].

В трудах и в практике многократно отмечается, что вводимые десятых и сотых долях процента от массы цемента модификаторы могут существенно влиять на химические и физико-химические процессы при твердении цемента и создание благоприятной, с точки зрения устойчивости, структуры бетона.

Анализ литературных данных показывает, что в процессе применения модификаторов технологи стремятся найти практичные и эффективные способы их приготовления и введения в бетонные смеси и строительные растворы. Наибольшее распространение получил способ применения модификаторов путем предварительного приготовления их водного раствора и дальнейшего его введения в бетонную смесь с водой затворения. Практика показывает, что таким способом применяются практически все химические добавки в производстве бетона.

## 1.2 Влияние комплексных минеральных добавок на процессы гидратации и твердения вяжущих и бетонов

Динамика применения модификаторов показывает, что за последние годы она претерпела переход от эмпирического к глубоко научному обоснованию назначения их дозировок, в частности, в цементные системы.

Толчком к широкому внедрению химических добавок в цементных материалах в 60-х годах можно считать фундаментальные работы академика П.А. Ребиндера и его школы в области применения поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности, в строительстве [53].

П.А. Ребиндер указывал, что ПАВ, адсорбируясь на поверхности цементных частиц и новообразований, способствуют возникновению относительно мелкокристаллической высокодисперсной структуры цементного камня, понижая скорость роста кристаллов новообразований при сохранении той же кристаллической решетки. Адсорбционные пленки на поверхности частиц значительно замедляют процессы гидратации и гидролиза цемента в их начальной стадии. Относительная роль каждого из этих воздействий определяется природой и физико-химической активностью применяемой добавки, и ее количеством в воде затворения.

В производственной строительной деятельности известно множество ПАВ, применение которых обуславливает получение существенных технических и экономических выгод. В настоящее время в качестве ПАВ для строительных нужд применяют поверхностно-активные полупродукты или отходы различных производств.

Для целенаправленного применения ПАВ в технологии строительных материалов, в том числе бетона, следует знать и пользоваться классификацией поверхностно-активных веществ, базирующейся на их химической природе.

Поверхностно-активные вещества в зависимости от свойств, проявляемых ими при растворении в воде, подразделяются на четыре основных класса: анионоактивные (на их долю в отечественном и мировом производстве приходится более 75% всего объема ПАВ), катионоактивные (около 1,5% общего производства), амфолитные (амфотерные) и неионогенные [54-56].

Чаще всего изменение свойств бетонов модифицируется химическими добавками. В то же время оптимальные характеристики, такие как прочность, удобоукладываемость, достигаются при некоторой критической дозе химического модификатора, после превышения которой эффект уменьшается [57]. Однако химическая промышленность выпускает огромное количество добавок, позволяющих регулировать свойства бетона. Поэтому, производственники не заинтересованы в применении новых способов, которые не получили достаточного экспериментального обоснования влияния на долговечность бетона.

Бетон на активированном вяжущем составе имеет однородную объемную структуру; это снижает концентрацию напряжений на границе заполнитель-цементный камень, поэтому деформирование данного бетона под нагрузкой длительное время совершается без микроразрушений [58].

Открытый П.А. Ребиндером [53, с. 58-64] эффект понижения прочности твердых материалов под влиянием поверхностно-активных веществ (ПАВ) оказал большое влияние на повышение эффективности измельчения. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц, уменьшают поверхностную энергию, при этом происходит частичное насыщение свободных химических связей на поверхности твердой фазы, препятствующее слипанию.

Стабильность дисперсных порошков обычно зависит от их заряда, приобретенного в результате адсорбции ионов. Если частицы имеют одноименные заряды, они отталкиваются, предотвращая слипание. Гидратированный цемент находится в виде частиц крайне малых размеров, следовательно, к ним применим общий коллоидно-химический подход. Так, если две фазы контактируют друг с другом, необходимо учитывать их электрические заряды: в данном случае применение пластифицирующих добавок приводит к формированию более дисперсных структур из гидратных фаз [59].

В технологии бетонных и железобетонных изделий минеральные добавки или наполнители играют активную структурообразующую роль, тесно связанную с механизмом их контактных и адгезионных свойств. Особый интерес приобретает использование в качестве активных минеральных добавок и наполнителей применение различных отходов промышленности, которые при определенной обработке становятся ценными добавками, повышающими эффективность вяжущих и бетонов на их основе [60].

Как правило, отходы промышленности отличаются неоднородностью состава и структуры, наличием примесей, низкой химической активностью. Одним из путей эффективного использования отходов является их активация.

Активация – это процесс обработки материалов различными механическими, физическими и химическими методами. Процессы активации ведут к увеличению удельной поверхности отходов, изменению структуры частиц на поверхности, образованию дополнительных дефектов в решетках минералов, которые ускоряют элементарные взаимодействия поверхностного слоя частиц, повышают однородность материалов.

Развитию существующих и появлению новых нанотехнологий способствует создание новых высокоэффективных активаторов – смесителей со скоростью вращения рабочих органов на несколько порядков больше, чем у традиционных смесителей.

Интенсивная отдельная технология бетонов заключается в предварительной активации наполненной или не наполненной вяжущей системы с последующим ее перемешиванием с заполнителями в традиционных смесителях, в этом случае достигается структурообразование на макроуровне.

Изучению активации цемента и наполнителей в водной среде посвящено много работ отечественных и зарубежных авторов. В настоящее время разработаны различные, указанные ниже, технологии активации [61-65].

Турбулентная активация, заключающаяся в интенсивном перемешивании или в многократном перекачивании цементной суспензии наполненных цементных систем, широко изучалась в мире. В результате возникающего

градиента скоростей при переходе ламинарного потока в турбулентный происходит диспергация цементных частиц, с их поверхности снимаются оболочки гидратных новообразований, обнажая новые поверхности для дальнейшей гидратации. Увеличение дисперсности цементных зерен в процессе турбулентной активации идет в основном за счет мелких фракций вяжущего.

Использование виброактивации заключается в равномерном распределении цементного клея, в разрушении коагуляционных структур из зерен цемента с удалением гидратных новообразований с их поверхности.

Однако механического разрушения цементных зерен, как это происходит при сухом или мокром домоле в вибромельницах, в данном случае нет.

При использовании ультразвуковой (акустической) активации материалов возникают интенсивные акустические колебания, вызывающие кавитацию, при которой звуковая волна может иметь положительное и отрицательное давление. Отрицательное давление способствует выходу растворенного в жидкости газа и образованию кавитационных пузырьков. В области сжатия (положительное давление) пузырьки быстро захлопываются и возникающие при этом значительные механические силы и гидравлические удары разрушают зерна. Кавитация легко генерируется в цементно-водной среде. Зародышами кавитации являются зерна, которые, попадая в воду, обволакиваются сольватной пленкой. В области отрицательного давления воды пленка отслаивается от зерна и создается кавитационная полость. Отслоению способствует десорбция частиц воздуха, которыми в нормальных условиях заполнены микротрещины на поверхности цементных зерен. Это ведет к формированию плотной структуры за счет уменьшения количества и размеров пор.

Электрогидравлический способ активации заключается в том, что в рабочей камере возникают электрогидравлические удары. Во время разрядов разрушению частичек материала способствует соударение под действием кавитационных сил, вызываемых распространением ударных волн, и удар частичек о стенки рабочей камеры.

Электрохимическая активация обычно применяется совместно с виброактивацией и осуществляется в мешалках, стенки которых выложены резиной. Электрический ток проходит через обрабатываемую смесь между корпусом вибратора и смесительным барабаном и способствует скорости процесса гидратации цементных зерен. Также эффективной является акустические методы активации.

Однако по мнению авторов [58, с. 26-28; 59, с. 23-24], выявлен ряд методов механоактивации, к которым следует относиться весьма осмотрительно. В частности, нельзя забывать, что основными «элементами долговечности» являются крупные непрогидратировавшиеся зерна цемента (так называемый микробетон). В ходе эксплуатации бетонная конструкция начинает терять прочность (по разным причинам: сверхнормативное нагружение, длительное плановое нагружение, сказываются «ползучесть бетона», коррозия бетона, температурно-влажностные факторы и др.).

В результате потери прочности в структуре бетона начинают образовываться микротрещины и нарушается изначальная однородность структуры. Именно в этот момент и «начинают работать» непрореагировавшие ранее цементные зерна. Нарушенная однородность цементного камня обеспечивает условия начала гидратации этих зерен, а продукты этой гидратации «залечивают» микродефекты цементного камня и не позволяют им развиться в макродефекты, которые являются началом разрушения. Соответственно, бездумное измельчение вяжущего недопустимо.

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

Обобщенно использование поверхностно-активных веществ на предприятиях строительных материалов позволяет достичь следующих технических и экономических результатов: интенсифицировать помол вяжущих, наполнителей, сырьевых компонентов и т.д.

Введение ПАВ в мельницу в процессе сухого или мокрого помола сокращает длительность измельчения при той же удельной поверхности материала или повышает дисперсность продукта, улучшает гранулометрический состав измельченного материала, увеличивая содержание мелкодисперсных частиц [66-70], что связано, во-первых, с сорбционным понижением прочности (эффект Ребиндера), а во-вторых, с предотвращением флокуляции наиболее мелких частиц с образованием укрупненных агрегатов.

Применение эффективных интенсификаторов помола позволяет:

- повысить на 12-16% производительность мельниц при сохранении постоянной дисперсности материала, или на 14-22% увеличить дисперсность продукта, не увеличивая длительности помола. Энергоемкость помола уменьшается на 11-18%, а износ металла размалывающих устройств – на 32-45% [71-73];

- предотвратить потерю активности цемента. Частичная гидратация цемента, которая протекает путем адсорбции влаги из воздуха при его хранении, приводит к 10-22% снижению его активности уже через 2-4 недели. По данным М.И. Хигеревича [48, с. 30-40], помол цемента совместно с поверхностно-активными веществами гидрофобизирующего типа увеличивает срок его сохранности без существенного снижения прочности в 6,0-6,5 раза;

- сократить расход цемента в производстве строительных растворов и бетонов. Пластифицирование бетонных смесей позволяет при постоянной подвижности понизить В/Ц не менее чем на 13-15%. Это уменьшает расход цемента на 10-11%. Особенно эффективно применение ПАВ в низкомарочных растворах и бетонах, а также в литых и мелкозернистых бетонах, где экономия цемента достигает 15–18% [71, с. 15; 72, р. 1389-1399; 7, с. 3-15; 74];

– повысить жизнеспособность цементных систем и строительных растворов. В условиях централизованного производства растворы и бетонные смеси транспортируются на большие расстояния и мелкими порциями раздаются потребителям. В связи с этим они теряют подвижность, и их свойства ухудшаются. Применение ПАВ позволяет направленно регулировать кинетику схватывания и твердения цементных материалов. Ряд ПАВ – флегматизаторов замедляют потерю подвижности растворных и бетонных смесей, не изменяя при этом кинетики их твердения. Применение таких поверхностно-активных веществ более чем вдвое сокращает производственные потери, а в районах с сухим и жарким климатом эффективность ПАВ еще большая [75];

– повысить производительность оборудования и уменьшить затраты ручного труда. Повышение пластичности бетонных смесей облегчает процессы перемешивания, уплотнения и формования. В результате сокращения длительности циклов работы смесителей и формовочных устройств увеличивается их производительность, укладка, разравнивание и уплотнение смеси осуществляются с меньшими затратами человеческого труда. Наибольший эффект при этом достигается в гидротехническом строительстве, где бетон укладывают и уплотняют с помощью глубинных и поверхностных вибраторов [76];

– снизить массу бетонных и железобетонных изделий, конструкций и сооружений. Введение воздухововлекающих ПАВ в бетонную смесь обеспечивает микропоризацию массы. Объем вовлеченного воздуха при этом не превышает 4-5% и представляет собой равномерно распределенные микропоры сферической формы. В результате при очень незначительном снижении прочности и повышении эксплуатационных свойств на 9-11% уменьшается материалоемкость (масса) строительных конструкций и сооружений. Благодаря применению воздухововлекающих ПАВ в строительстве при возведении зданий из монолитного бетона и ряда сборных железобетонных конструкций материалоемкость ежегодно снижается не менее чем на 45–55 млн. тон [77];

– улучшить свойства затвердевших бетонных изделий и конструкций. Поверхностно-активные вещества существенно модифицируют макро- и микропористую структуру бетона, что изменяет отношение изделий и конструкций к действию воды, агрессивных растворов, циклическому воздействию замораживания-оттаивания, намокания-высушивания. Замедляется миграция влаги, агрессивных растворов и газов в глубь материала, снижается общее водопоглощение и водопроницаемость бетона, увеличивается его морозостойкость. Долговечность строительных конструкций увеличивается на 30-200% [78].

Теоретические предпосылки наполнения цементного теста базируются на принципах полиструктурной теории композиционных строительных материалов, разработанной академиком В.И. Соломатовым [79]. Предполагается, что гидратация клинкерных минералов происходит не полностью, а оставшиеся ядра цементных зерен в цементном камне сохраняются длительное время. Они играют роль наполнителей и при благоприятных

условиях происходит их гидратация и дополнительные новообразования повышают прочность цементного камня.

Совершенно очевидно, что без снижения качества часть клинкерного наполнителя можно заменить минеральными включениями, обеспечив при этом условия более глубокой гидратации цемента, например, увеличением его дисперсности.

Как показали работы академика В.И. Соломатова, при обоснованном подборе наполнителя, его дисперсности, вида, количества более половины клинкерной части вяжущего без ущерба для свойств бетона можно заменить наполнителем.

Повысить качество и эффективность использования мелкозернистых бетонных смесей можно, используя технологии самоуплотняющихся бетонов [80-82], которые можно получить только в том случае, если отдельные компоненты, и особенно тонкомолотые минеральные добавки, оптимально согласуются между собой по гранулометрическому составу и содержание по объему водно-дисперсной суспензии «цемент – дисперсная добавка – вода» будет не менее 50 % от объема бетонной смеси [83].

По фракционному составу подбирают, как правило, смеси с наименьшим объемом пустот, благодаря чему обеспечивается наименьший расход вяжущего вещества в композите. Важно также выдержать принцип наиболее равномерного и однородного распределения зерен в объеме композита, при котором толщина наименьших прослоек между зернами примерно равного диаметра является величиной сравнительно постоянной.

Большую роль в образовании контактной зоны в бетонах играют процессы физико-химического взаимодействия заполнителей с цементным камнем. При взаимодействии цементного теста с кремнеземистыми заполнителями (микрокремнезёмом, песчаником, кварцем, туфом, трепелом и др.) в нормальных условиях твердения в контактной зоне образуются в основном гидросиликаты кальция  $CSH(B)$ ,  $C_2SH_2$  и гидрогранаты [84].

Кварц и другие кремнеземистые наполнители значительно полнее взаимодействуют в зоне контакта в алитовых и белитовых портландцементных, чем с алюминатным и алюмоферритовыми портландцементными [85-88].

В работах [89-93] установлено, что прочность адгезии цементного камня с поверхностью известняка во много раз выше, чем с кварцем, гранитом, а также другими силикатными минералами и породами.

Микрокристаллические новообразования гидрокарбоалюминатов магния и кальция, сосредоточенные в контактной зоне, срastaются между собой и с поверхностью микронаполнителей и зернистых заполнителей. Но их прочность не играет существенной роли в прочности цементного камня, так как содержание  $C_3A$  в 10-20 раз меньше, чем  $C_3S+C_2S$  [94].

Тем не менее, использование многих как индивидуальных ПАВ, так и комплексных добавок на их основе не может обеспечить существенную интенсификацию производства бетонных работ и сократить материалоемкость конструкций, энерго- и трудозатрат, особенно при заводском производстве.



Этим требованиям, в известной мере, отвечают качественно новые высокоэффективные химические добавки, состоящие из суперпластификаторов и гидрофобизирующих компонентов [95].

Действительно прогрессивным фактом можно считать появление и практическое использование суперпластификаторов, которые открыли новые возможности в совершенствовании бетонных работ как в заводском производстве, так и при возведении монолитных сооружений. Суперпластификаторы вводятся в бетонную смесь для достижения следующих эффектов:

- увеличения удобоукладываемости бетонных смесей, вплоть до достижения «литой», самоуплотняющейся консистенции при нормальных расходах исходных материалов;

- сокращения расхода воды затворения более чем на 20% и получения бетонов повышенной прочности (до М 600) или высокопрочного бетона (М 600 и выше) из удобоукладываемых бетонных смесей на основе рядовых портландцементов;

- снижения расхода цемента до 25% при обеспечении заданной удобоукладываемости бетонной смеси и прочности бетона;

- комбинирования приведенных эффектов для получения бетонной смеси и бетона заданных свойств [96].

Перечисленные эффекты от применения суперпластификаторов по сравнению с традиционными пластификаторами позволяют получить несравнимый экономический эффект: существенно снижаются энерго- и трудозатраты на формование, сокращаются энергозатраты на тепловую обработку, что сопровождается повышением производительности труда, снижается материалоемкость конструкций в случае изготовления высокопрочных бетонов.

Из технической литературы видно, что эффективность применения суперпластификаторов зависит от ряда факторов, в число которых входят: характер строения молекул поверхностно-активных веществ, природа радикалов и их строение, «посадочная площадка» модификатора, значение гидрофильно-липофильного баланса, характер взаимодействия олигомеров с жидкой фазой гидратирующего цемента и др. [97].

На новую ступень развития позволили поднять технологию высокоэффективных качественных бетонов результаты исследований школы профессора М.И. Хигеровича. Разработана технология приготовления гидрофобизирующей добавки марки ГПД (Гидрофобно-пластифицирующая добавка) (разработчик МИСИ им. Куйбышева, авторы – М.И. Хигерович, Г.И. Горчаков, В.Е. Байер), представляющая собой прямую эмульсию кубовых остатков синтетических жирных кислот (КОСЖК) в 50%-ном водном растворе сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ), т.е. состоящая из компонентов, содержащих гидрофобизирующие и гидрофилизирующие функциональные группы. Такой комплекс позволяет устранить нежелательные свойства гидрофобизаторов и гидрофилизаторов [48, с. 95-120].

Расширение функциональных действий ГПД в цементных системах было достигнуто путем комплексного использования гидрофобизирующего ингредиента (ГПД) с солями неорганических кислот, суперпластификаторами и другими компонентами [98-104].

КОД-С – прямая эмульсия соапстока в 30%-ном водном растворе СДБ в соотношении 1:1 в пересчете на сухое вещество. Эти компоненты в бетонной смеси оказывают друг на друга синергирующее действие (усиление) в направлении увеличения удобоукладываемости бетонной смеси с 3-4 см ОК до 16-18 см [65, p. 567-576].

Настоящее время значительное развитие получили исследования по активации цементного вяжущего, а также смеси цемента с наполнителями и заполнителями. Целью активации является повышение механической прочности цементного камня и бетона, интенсификация твердения и сокращение расхода цемента без снижения заданной прочности материала.

В.И. Соломатовым в качестве критерия поверхностной активности наполнителей предложено использовать кислотно-основное отношение поверхностных центров минеральных дисперсных веществ [105]. На поверхности одной той же частицы могут одновременно присутствовать кислотные и основные, окислительные и восстановительные центры, что делает поверхность полифункциональной и способной взаимодействовать с различными адсорбционными соединениями по различным механизмам.

Авторы [106] считают, что активность поверхности наполнителей зависит не только от химического и минералогического состава, но и от наличия примесей, которые в некоторых случаях могут выполнять роль легирующих добавок.

Способы активации в основном разработаны применительно к вяжущим веществам. Основными видами активации являются дополнительный помол, виброактивация, турбулентная, акустическая, ультразвуковая, термическая, азротермическая, электроимпульсная обработка и др. [107].

К настоящему времени имеется ряд рекомендаций по активации вяжущих и наполнителей за счет модифицирования поверхности различными химическими веществами, в том числе ПАВ, кремнийорганическими веществами, а также применением механической и радиационной прививки вяжущих веществ и наполнителей [108, 109].

В этой связи заслуживают внимания работы НИИЖБ (В.Г. Батраков, С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд). В них показано, что с позиций коэффициента эффективности, учитывающего расход цемента, суперпластификатора и различных видов микрокремнеземистых добавок, наиболее предпочтительными являются в технологии бетона отходы производства кристаллического кремния и ферросилиция, содержащие  $SiO_2$  в количестве более 89% [110, 111].

Установлено, что микрокремнезём (микросилика, *silica fume*) представляет собой ультрадисперсный материал, состоящий из частиц сферической формы, получаемый в процессе газоочистки печей при производстве

кремнийсодержащих сплавов. Основным компонентом материала является диоксид кремния аморфной модификации.

Микрокремнезем является важнейшим компонентом при производстве бетонов с высокими эксплуатационными свойствами, обладает уникальной способностью позитивно влиять на свойства бетона, улучшая его качественные характеристики: уменьшает водопоглощение, увеличивает прочность, морозостойкость, химическую стойкость, сульфатостойкость, износостойкость и др. [112, 113].

Добавка микрокремнезема действует на нано-уровне и, по имеющимся данным, повышает прочность материала при сжатии. Увеличение прочности можно объяснить заполнением пор мелкими частицами микрокремнезема и образованием дополнительных количеств C-S-H при пуццолановой реакции микрокремнезема с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Именно структурные свойства цементного камня обеспечивают снижение коэффициента его паропроницаемости на 38-40% по мере уменьшения подвижности раствора [114].

В настоящее время перед строительной отраслью стоит задача создания таких материалов, как особо прочные, легкие, устойчивые в агрессивных средах бетоны для высотного и промышленного строительства, оборонных целей, получения и использования добавок, расширяющих возможности применения местного сырья в строительстве зданий, сооружений, дорог и др. в неблагоприятных условиях. Решение этих задач требует изучения материалов на новом метрическом уровне (наноуровне) и применения новых подходов к конструированию материалов с заданными свойствами [115].

В этой связи следует отметить, что для повышения эффективности технологий строительных материалов и их качества необходимо глубокое изучение поверхностных явлений на границах раздела фаз, на которых происходят химические реакции и образуются продукты их взаимодействия, возникают и развиваются коагуляционные, конденсационные и кристаллизационные контакты, обеспечивающие требуемые свойства материалов. Именно на границах раздела фаз проявляются элементы нанотехнологии, затрагивающие атомно-молекулярную природу и структуру поверхностных слоев реагирующих веществ. Процессы, происходящие на поверхности взаимодействующих фаз, определяются природой, концентрацией и геометрическим расположением химических элементов. В большинстве случаев концентрация атомов и упорядоченность их расположения в поверхностных слоях всегда существенно меньше, чем в объеме, что требует привлечения чувствительных методов структурного и элементного анализов. Отмечается, что до сих пор объясняется умозрительно, без должного научного и экспериментального подтверждения сложные сорбционные и хемосорбционные процессы на границе раздела фаз, идущие на атомно-молекулярном уровне в тонких поверхностных слоях, эти процессы могут быть расшифрованы современными инструментальными методами физико-химического анализа [116-118].

Новым подходом в технологии бетона можно считать применение наноструктурированной воды, наногелей, бактерицидных красок с наночастицами серебра, электропроводящих нанокрасок, наноструктур с переменными свойствами. Перечень таких материалов с самыми «экзотическими» свойствами можно продолжать, т.к. их уже множество. С такими достижениями в производстве строительных материалов можно ознакомиться в работах [119].

Использование наносиликатов с удельной поверхностью не менее  $180 \text{ м}^2/\text{кг}$ , на порядок превышающей удельную поверхность микрокремнезема, и новых диспергаторов-гиперпластификаторов на основе поликарбоксилатов специального молекулярного дизайна обеспечивает достижение кардинально новых показателей прочности и структуры цементного камня, создает предпосылки для дальнейшего развития порошковых композитов с прочностью на сжатие около  $800 \text{ МПа}$  и прочностью на растяжение при изгибе около  $100 \text{ МПа}$ .

Дополнительный потенциал для развития намного более прочных, более жестких и более долговечных конструкционных материалов предоставляют наночастицы, углеродные нанотрубки и нановолокна, которые сегодня производятся в промышленном масштабе многими компаниями.

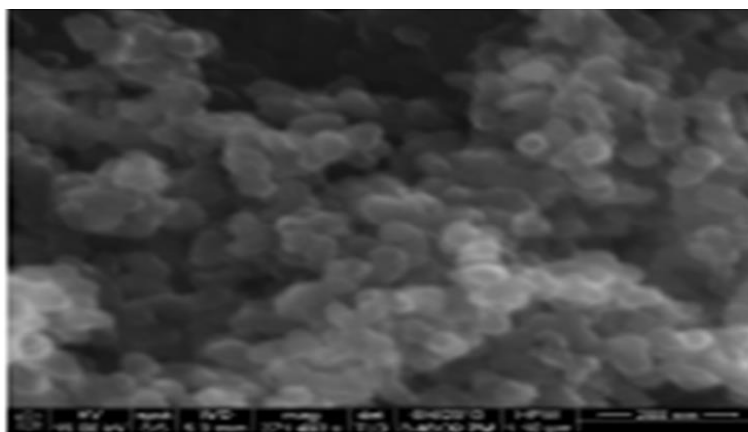


Рисунок 1 – Цементные композиты, модифицированные «наноуглеродными» материалами

В соответствии с рисунком 1, переход на нанометрический уровень феноменологического анализа дает принципиально новые возможности поромеханического изучения цементных систем, например, (глобул геля C-S-H, включая внутриглобулярную и межглобулярную пористость).

В этой связи, на наш взгляд, уместно отметить главные научные направления в технологии строительных наноматериалов, которые уже определились и включают следующее:

– высокотехнологичные конструкционные материалы (наноструктурные модификации стали/металлов, керамики/стекла, полимеров, цемента/бетона, композитов), получаемые через управление производственным процессом с использованием наночастиц, нанотрубок и нанодобавок;

– понимание явлений в наношкале – наноструктурах и их проявлениях в процессах и свойствах (например, в гидратации, усадке, старении и т.д.);

– функциональные тонкие пленки/покрытия, многократно повышающие качество материалов, например, их оптические, тепловые свойства, долговечность, истираемость, сопротивляемость воздействиям, обеспечивающие самоочищаемость, препятствующие нанесению надписей на стенах и т.д.;

– новые датчики, устройства и быстродействующие приборы, обеспечивающие улучшенный контроль за состоянием конструкций и условиями окружающей среды, а также способность само приведения в действие и т.д. [120, с. 3-38].

Для полной картины состояния дел и решения задач по разработке и применению высокоэффективных модификаторов в технологии бетона нами были критически изучены, помимо работ ученых Казахстана и ближнего зарубежья, труды ученых и обзорные статьи из зарубежных технических журналов ФРГ, США, Македонии, Англии, Бельгии, Венгрии, Японии и других стран.

Из вышесказанного, делаем выводы, что для соответствия современным строительно-технологическим требованиям для изготовления бетонных смесей и бетонов нужно применять высокоэффективные модификаторы.

Исходя из литературного обзора, к фирмам, которые достигли наилучших успехов в производстве высокоэффективных модификаторов, следует отнести: Suddentsche Kalkstickstoff-Werke (ФРГ), Сандоз А.Г. (Швейцария), Мастер Билдерс (США), Мак (Италия), JSOLA BAUCHEMIE GmbH (ФРГ), Hoechst (ФРГ), ADING (Македония) и другие.

В развитии нанотехнологий в области строительных материалов достигли успехов такие крупные всемирно известные компании, как IBM, Intel, Motorola, Lucent, Boeing, Hitachi, Mitsubishi, Pfizer, Corning, Dow Chemical, Дженерал Моторс, Форд и др. Эти компании финансируют развитие научно-исследовательских работ в области нанотехнологий или запускают собственные проекты. Нанотехнологии также вызывают интерес у венчурного капитала.

Новые методы испытаний и исследований и выявление новых закономерностей, создают значительный потенциал для создания высокотехнологичных продуктов, отличающихся гарантированными показателями надежности, развивают принципы получения современных «суперматериалов».

В Казахстане применение модифицирующих добавок имеет свою специфику. Добавки импортируются, поскольку их производство в Республике не организовано.

### 1.3 Роль эффективных модификаторов и формирование структурированных материалов

Производство строительных материалов, отвечающих требованиям времени, в условиях жесточайшей конкуренции возможно только на основе

современных технологий с учетом ранее достигнутых результатов. Под термином «технология» необходимо понимать, что это не только совокупность методов обработки и изготовления продукции, это еще и наука, изучающая физико-химические, механические и другие закономерности с целью изменения потребительских свойств продукции, поиска наиболее эффективных и экономичных производственных процессов.

В последние годы не только в специальной научной литературе [117, с. 28-32; 118, р. 3-380; 119, с. 3-388; 120, с. 3-136], но также и в популярной [119, -С.98] обращается внимание на развитие и перспективы нанотехнологий в разных отраслях промышленности, в том числе, и в производстве строительных материалов [121], в которых компоненты имеют нанометрические размеры.

Физикохимия твердотельных наноструктур является своеобразным мостиком между такими традиционными областями, как атомная физика, где изучают свойства отдельных атомов, и физикохимией концентрированного состояния, в рамках которого изучают твердотельные вещества, количество атомов в которых практически бесконечно. По сути, наноструктура – это очень маленький фрагмент твердого тела. Однако оказывается, что при таких малых размерах свойства наноструктур очень сильно отличаются от свойств объемных материалов [122].

Задача нанотехнологии, если сформулировать ее кратко, это создание малоразмерных систем с размерами структурных элементов от долей до нескольких десятков нанометров [123]. При этом имеются в виду как отдельные частицы с указанным диаметром, так и двумерные (например, пленки) и одномерные (например, квантовые нити) структуры [124]. Следует отметить, что с уменьшением размера частиц понятие фазы выражено менее четко: границы между гомогенной и гетерогенной фазами, между аморфными и кристаллическими состояниями определить трудно. Обычные физико-химические представления, включающие понятия «состав–свойства», «структура–функция» дополняются в этом случае терминами «размер», «самоорганизация».

Изучение различных свойств обособленных наночастиц составляет одно из направлений нанонауки. Другое направление связано с изучением расположения атомов внутри нанообъекта, формируемого из наночастиц. Относительная стабильность отдельных частей наноструктуры находится в зависимости от кинетических и термодинамических факторов.

Наночастицы можно рассматривать как промежуточные образования между атомами с одной стороны, и твердым состоянием – с другой. Наночастицы и нано системы обладают многими особенностями физико-химических свойств, не наблюдавшихся ранее в твердых телах.

По мнению авторов [125, 126] необходимо выделить два основных фактора, влияющих на формирование свойств нано систем:

– изменение термодинамического состояния нано системы по сравнению с классическим;

– появление квантово-размерных эффектов с уменьшением характеристических размеров структурных элементов.

Теоретические и экспериментальные исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы. Вследствие столь малых размеров они имеют высокую величину поверхности раздела. Как следствие, такие нано объекты проявляют высокую физико-химическую активность. Высокая реакционная способность наночастиц часто приводит к потере их индивидуальности [127].

Наночастицы размером менее 10 нм обладают избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером около 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, приводящие к образованию наночастиц металлов, и в реакции с другими химическими элементами, обуславливающие получение веществ с новыми свойствами. Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняют тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств аналогичных макрочастиц. Образование наночастиц из атомов сопровождается двумя процессами: формирование металлических ядер разного размера и взаимодействие между частицами, которое способствует созданию из них ансамблей, представляющих наноструктуру. Избыточная энергия таких объектов определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов.

Под термином «поверхность» или «межфазная граница» обычно понимают слой вещества конечной толщины, разделяющий объемные фазы. Его толщина, как правило, составляет несколько атомных слоев. Если количество вещества на поверхности в объеме становятся соизмеримыми, то роль поверхности как более активной составляющей существенно возрастает [128].

Таким образом, на основе анализа технологии силикатных и строительных материалов можно выделить ряд процессов, развивающихся на наноуровне. К их числу относятся межфазные взаимодействия в цементном камне и бетоне, адсорбционные и ионообменные процессы при взаимодействии твердого тела с жидкостью (гидратация вяжущих веществ, коррозионное разрушение материалов и т.д.).

Бетонные и железобетонные изделия и конструкций представляют собой системы, в которых частицы наполнителей объединены в прочную структуру посредством вяжущего вещества [129]. Такая система является монолитным материалом, свойства которого определяются как свойствами наполнителя и вяжущего вещества, так и результатами их возможного взаимодействия.

При оценке влияния минеральных наполнителей на механическую прочность бетонных изделий необходимо учитывать упругие свойства компонентов. Если на границе раздела фаз разрывы отсутствуют, то деформация каждой из фаз является примерно одинаковой. Вследствие этого основная часть

приложенной нагрузки будет приходиться на компонент, имеющий большее значение модуля упругости.

Положительное действие наполнителей на механическую прочность может быть обусловлено торможением развития микротрещин в бетоне или упрочнением структуры связующего вещества. При введении минерального наполнителя энергетическое воздействие его поверхности будет оказывать существенное влияние, как на контактную зону, так и на само вяжущее вещество [130].

Широкому применению нано модифицированных добавок в производстве модифицированных бетонов есть несколько причин: во-первых, нынешняя ситуация с цементом, который дорожает высокими темпами, вынуждает строителей искать способы снижения его потребления. А на сегодняшний день самый надежный строительный материал, в котором постепенно используется все меньше и меньше цемента, это модифицированный бетон. Во-вторых, экологические причины и борьба с «парниковым эффектом». На изготовление модифицированных бетонных изделий затрачивается меньше основного сырья – цемента.

#### 1.4 Основные структурные факторы, влияющие на реологические свойства бетонной смеси

Для получения бетона с заданными строительно-технологическими свойствами применяют функциональные модификаторы, влияющие на параметры цементных систем, в особенности, на стадии формирования структуры цементного камня. Важное значение приобретает разработка оптимального композиционного состава бетона с учетом влияния модификаторов на реологические характеристики бетонной смеси.

Для коагуляционно-кристаллизационных структур в основном отмечается зависимость между прочностью на начальном этапе структурообразования и конечной прочностью кристаллизационной структуры искусственного камня.

Реологические характеристики бетонных смесей, как и других материалов на основе цементных вяжущих, связаны с их структурой, изменяющейся в процессе гидратации и твердения. В этой связи оценка реологических свойств бетонных смесей необходима в технологическом процессе производства бетонных, железобетонных изделий и конструкций, особенно в процессе начального структурообразования бетона.

Рассмотрим основные факторы, которые влияют на реологические свойства бетонных смесей. Проведенные разными авторами научно-исследовательские работы установили факторы, которые, по их мнению, влияют на реологию бетонных смесей. Среди них можно выделить следующие основные факторы [131-134]:

- концентрацию, гранулометрию и форму частиц заполнителя бетона;
- характер динамического воздействия на смесь;
- режим движения частиц, степень проявления тиксотропных свойств;
- фактор времени и другие параметры.



По мнению авторов [135], на реологические характеристики бетонной смеси влияют два основных структурных факторов: величина поверхности мельчайших фракций и масса крупного заполнителя.

Авторами [136] предложена классификация факторов, влияющих на удобоукладываемость бетонной смеси, в соответствии с которой эти факторы делятся на внутренние и внешние. К внутренним относятся: текучесть цементного теста; тип заполнителя и отношение объема цементного теста к объему заполнителя. Определено, что текучесть цементного теста определяется В/Ц, типом цемента (в частности, его удельной поверхностью, содержанием СЗА, содержанием гипса, содержанием щелочей), наличием добавок. Тип заполнителя определяется максимальным размером, зерновым составом, содержанием мелких частиц ( $<300$  мкм), пористостью. К внешним факторам относятся условия перемешивания, температура смеси и время выдержки от момента затворения (зависит от наличия ускоряющих или замедляющих добавок).

Исследования [137] показали, что химический и минералогический состав цемента мало влияет на реологические свойства цементного теста; исключение составляет цемент с регулируемыми сроками схватывания, который при прочих равных условиях образует цементное тесто повышенной вязкости. Определено, что при увеличении В/Ц вязкость цементного теста падает; такое же влияние оказывает более грубый помол цемента и перемешивание цементного теста во время гидратации.

Авторами [138] установлено, что процессы течения, скольжения и внутреннего трения, которые имеют место в бетонной смеси в результате приложения сдвиговых деформаций обуславливаются передвижением частиц бетонной смеси относительно друг друга и во многом определяются состоянием воды, находящейся между зёрнами цемента и заполнителя и на их поверхности или контактной зоне.

Эксперименты авторов [139] показали, что подвижность бетонной смеси определяется толщиной образующихся после затворения вокруг цементных частиц плёнок воды, играющих роль своеобразной «смазки», а также количеством цементного теста, окружающего зёрна заполнителей. Зная, зерновой состав твердой фазы бетонной смеси можно рассчитать объем пустого пространства, занимаемого водой, а по мере гидратации – цементным тестом, и, тем самым, толщину плёнок воды вокруг зёрен твердой фазы, играющих роль «смазки». По мере химического связывания воды в процессе гидратации цемента уменьшается толщина указанных плёнок, что наряду с заполнением пространства между зёрнами твердой фазы гидратными новообразованиями приводит к постепенной потере пластичности.

В исследованиях [140] также установлено, что процесс течения бетонной смеси определяется реологическими характеристиками жидкости, находящейся между частицами твердой фазы, и трением между частицами.

Величина когезии в основном определяется количеством воды. Внутреннее трение зависит от количества и геометрии заполнителей.

Авторы [141] утверждают, что реологическое поведение бетонных смесей определяется тремя основными параметрами: когезией, трением и вязкостью.

С удалением от твердой поверхности молекулярные силы ослабевают обратно пропорционально расстоянию, но вследствие полярности молекул воды образуются ориентированные цепочки в несколько десятков или сотен молекул, уходящие вглубь жидкой фазы. Длина таких цепочек зависит от свойств поверхности твердого тела и процессов, протекающих при гидратации. Толщина слоя такой ориентированной воды, во многих отношениях потерявшей свойства обычной жидкости, как правило, не более 0,15 мкм [142].

Силы связывания и изменение свойств воды в диффузионном слое резко падают при переходе от мономолекулярного к полимолекулярным слоям воды. Постепенно от свойств твердого тела вода приближается к свойствам обычной, хотя подвижность ее остается ограниченной вплоть до слоя, где межмолекулярные силы перестают сказываться.

Образующиеся на поверхности коллоидных частиц полутвердые водные оболочки выполняют двойную функцию. С одной стороны, оболочки придают цементной суспензии связность и известную устойчивость (способность сопротивляться деформациям, возникающим под действием внешних сил, не нарушая своей сплошности и не утрачивая формы). С другой стороны, эти оболочки обладают как бы смазочными свойствами, облегчая скольжения твердых частиц одна по другой за счет действия отталкивающих сил и образования ориентированными молекулами воды плоскостей скольжения по местам более слабых водородных связей.

Для увеличения подвижности бетонной смеси необходимо уменьшение флокулообразующих сил и увеличение сил отталкивания.

Таким образом, относительная значимость этих сил определяется размерами зерен и расстоянием между ними. Указанные силы изменяются во времени по мере того, как частицы цемента реагируют с водой. Для улучшения удобоукладываемости бетонной смеси необходимо уменьшать когезию, вязкость и трение в смеси [143]. Однако чрезмерное уменьшение этих величин приводит к водоотделению и сегрегации в смеси, что влечет за собой резкое ухудшение эксплуатационных свойств бетона. Указанные недостатки могут быть частично устранены путем введения в смесь добавочного количества цемента. Однако, это может явиться причиной появления трещин в бетоне за счет повышенного тепловыделения.

Цементное тесто играет двоякую роль в обеспечении удобоукладываемости бетонной смеси: во-первых, отделяет частицы заполнителя друг от друга, предотвращая их взаимный контакт, во-вторых, являясь материалом с вязкими свойствами, наделяет бетонную смесь способностью к пластическим деформациям [144]. При уменьшении количества цементного теста увеличивается интенсивность взаимодействия между твердыми частицами, что приводит к увеличению жесткости смеси. Там же отмечается, что традиционные реологические параметры, используемые для описания различных вязких

систем, включая цементное тесто и раствор, не могут быть применены для бетонной смеси с крупным заполнителем.

Реологические свойства таких бетонных смесей по Пауэрсу определяются следующими величинами: модулем деформации, когезионной прочностью и предельной деформативностью при срезе.

Однако каждая из этих величин в отдельности полностью не определяет удобоукладываемость бетонной смеси. Так, модуль деформации уменьшается с увеличением количества цементного теста в смесях, имеющих одинаковую осадку конуса. Когезионная прочность является важнейшим фактором, определяющим удобоукладываемость, так как уменьшение ее ниже критической приводит к расслоению смеси, водоотделению и ухудшению перекачиваемости.

По мнению авторов [125, с. 55-57], при построении реологических моделей бетонной смеси как многофазной композиционной системы, следует исходить из возможности ее представления в следующих видах:

1. Описание равносильно представлению дискретной системы динамическими моделями реологических тел Гука, Ньютона, Кельвина, Сен-Венана, Шведова, Максвелла. Движение бетонной смеси будет описываться системой конечного числа дифференциальных уравнений второго порядка.

2. Непрерывной среды. Все деформационные процессы, происходящие в таких средах, описываются известными уравнениями механики сплошной среды, полученными из второго закона Ньютона, примененного к бесконечно малому элементу среды. Однако число неизвестных, входящих в них, более числа уравнений.

3. Дискретной системы материальных точек, случайно распределенных в непрерывной среде. В этом случае реологические уравнения будут представлены простейшими реологическими телами, а также уравнениями смешанной структурированной системы.

Таким образом, дифференциальные уравнения движения бетонной смеси будут состоять из системы обыкновенных дифференциальных уравнений с конечным числом неизвестных функций, уравнений сплошной среды и реологических уравнений [145].

#### Выводы по первому разделу

1. В последнее время в современных технологиях производства бетонов всё большую популярность приобретают минеральные добавки полифункционального действия, позволяющие регулировать свойства, как бетонной смеси, так и затвердевшего бетона и получать бетоны с высокими технологическими и эксплуатационными свойствами. Эти добавки получают все более широкое распространение в технологии вяжущих, бетона и железобетона. Известны также комплексные органоминеральные добавки пластифицирующего и гидрофобно-пластифицирующего действия, минеральная часть которых представлена дисперсным наполнителем в виде микрокремнезема, золы, гранитного порошка, волокнистых и других ингредиентов. Целенаправленный

выбор органического и минерального компонентов добавок дает возможность регулировать процессы твердения и свойства вяжущих систем.

2. Уязвимым местом бетонов остаются поры, способные к дальнейшему дроблению, микродефекты в зоне контакта «цементный камень—заполнитель». Указанные недостатки отрицательно влияют на прочность, морозостойкость, проницаемость, процессы массопереноса и долговечность материала в целом. Решением данной проблемы является создание и применение многокомпонентных органоминеральных модификаторов, которые помимо пролонгированного действия, синергетического воздействия ингредиентов могут на макро-, микроуровнях активно влиять на формирование качественной структуры цементного камня, обеспечивающей высокие показатели прочности, плотности, проницаемости, морозостойкости, коррозионной стойкости и других эксплуатационных характеристик бетон.

3. Как показал проведенный анализ литературных источников, значительный эффект в решении проблемы повышения качества и прочностных характеристик бетонов может быть достигнут при использовании тонкодисперсных активных минеральных добавок. Применение тонкодисперсных активных минеральных добавок позволяет:

- уменьшить расслаиваемость бетонной смеси при транспортировании и улучшить ее удобоукладываемость;
- улучшить строительно-эксплуатационные свойства тяжелого бетона;
- повысить прочность;
- значительно повысить долговечность бетонных и железобетонных конструкций.

4. Широкому применению модифицированных добавок в производстве тяжёлых бетонов есть несколько причин: во-первых, постоянная тенденция удорожания цемента вынуждает потребителей искать способы снижения его расхода. В то же время, известен и получает всё большее распространение надежный строительный материал, который требует меньше цемента для строительного производства – модифицированный бетон. На изготовление модифицированных бетонных изделий затрачивается меньше цемента, что также способствует решению экологических проблем, связанных с производством цемента.

5. При применении модифицированных добавок повышается прочность бетона или существенно сокращается расход цемента при сохранении заданной прочности. За счет этого себестоимость бетона может быть снижена на 10–30%. Добавка микрокремнезема действует на наноуровне и, по имеющимся данным, повышает прочность бетона при сжатии. Увеличение прочности объясняется заполнением пор мелкими частицами микрокремнезема и образованием дополнительных количеств гидросиликатов кальция C-S-H, образующихся при пуццолановой реакции микрокремнезема с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

6. Имеются данные о том, что для улучшения удобоукладываемости бетонной смеси необходимо уменьшать когезию, вязкость и трение в смеси. Однако чрезмерное уменьшение этих величин приводит к водоотделению и

сегрегации в смеси, что влечет за собой резкое ухудшение строительно-эксплуатационных свойств бетона. Указанные недостатки могут быть частично устранены путем введения в смесь добавочного количества цемента. Однако это может явиться причиной появления трещин в бетоне за счет повышенного тепловыделения. Поэтому, важной задачей при подборе состава бетона, является обеспечение необходимых реологических характеристик и технологических свойств бетонной смеси. Улучшение реологических характеристик бетонной смеси может быть достигнуто применением комплексных модифицирующих добавок.

7. В настоящее время значительное развитие получили исследования по активации смеси цемента с наполнителями. Целью активации является повышение механической прочности цементного камня и бетона, интенсификация твердения и сокращение расхода цемента без снижения заданной прочности материала. В качестве критерия поверхностной активности наполнителей предложено использовать кислотно-основное отношение поверхностных центров минеральных дисперсных веществ. На поверхности одной той же частицы могут одновременно присутствовать кислотные и основные, окислительные и восстановительные центры, что делает поверхность полифункциональной и способной взаимодействовать с различными адсорбционными соединениями по различным механизмам. К настоящему времени имеется ряд рекомендаций по активации наполнителей за счет модифицирования поверхности различными химическими веществами. Однако данных о системных исследованиях способов активации наполнителей бетона к настоящему времени не имеется.

8. Анализ способов активации минеральных добавок и наполнителей показывает, что к некоторым методам механоактивации следует относиться весьма осмотрительно. В частности, нельзя забывать, что основными «элементами долговечности» являются крупные непрогидратировавшиеся зерна цемента (так называемый микробетон). Следует учесть, что в результате потери прочности в структуре бетона начинают образовываться микротрещины и нарушается изначальная однородность структуры. Именно в этот момент и «начинают работать» непрореагировавшие цементные зерна. Нарушенная однородность цементного камня обеспечивает условия начала гидратации этих зерен, а продукты этой гидратации «залечивают» микродефекты цементного камня и не позволяют им развиваться в макродефекты, которые являются началом разрушения бетона.

9. Определены признаки пригодности техногенного сырья ГОКов для получения КСМ различного назначения и прогноза их основных свойств: повышение плотности, прочности и повышение агрессивной стойкости. Эти признаки основаны на химико-минералогическом составе и на содержании в техногенном сырье тонкодисперсных и наночастиц влияющих на их межфазные контакты.

10. Имеются данные, что тонкодисперсный кремнезем ускоряет твердение смеси за счет увеличения границы раздела фаз внедренными наночастицами, что

сопровождается дополнительным уплотнением и увеличением концентрации той части твердой фазы, которая является основным носителем эффекта упрочнения. Эффект активирования твердения композиционной смеси сопровождается ростом тепловыделения, который могут усиливать тонкодисперсные частицы и наночастицы содержащиеся в техногенном сырье.

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

12. Таким образом анализ исследований влияния технологических факторов на формирование структуры бетонов показал, что, изменяя составы бетонной смеси с применением тонкодисперсных активных минералов, виды и количество модифицирующих добавок, а также режимы твердения бетонной смеси возможно получить бетон с качественной структурой и заданными строительно-эксплуатационными характеристиками.

## 2 Сырьевые материалы и методы исследований

### 2.1 Характеристики исходных сырьевых материалов

Для изготовления тяжелого бетона в качестве, вяжущего использован сульфатостойкий портландцемент ЦЕМ I 42,5 СС ТОО «Каспий Цемент» свойства которого приведены в таблице 1.

По минералогическому составу ЦЕМ I 42,5 СС ГОСТ 22266-2013 ТОО «Каспий Цемент» – масса трехкальциевого алюмината  $C_3A$  не превышает допустимые пределы, т.к. при норме не более 3,5%, фактическое значение – 2,97%.

Из таблицы 1 видно, что ЦЕМ I 42,5 СС ГОСТ 22266-2013 ТОО «Каспий Цемент», по физико-механическим свойствам и химическому составу соответствует требованиям ГОСТ 22266-2013 «Цементы сульфатостойкие. Технические требования».

В качестве мелкого и крупного заполнителя использованы песок месторождения Бейнеу (Мангистауская обл.) и щебень фракции от 5 до 10 мм и св.10 до 20 мм АО «Коктас-Актобе» (таблицы 2, 3).

Таблица 1 – Характеристика сульфатостойкого портландцемента ТОО «Каспий Цемент» ЦЕМ I 42,5 СС

Наименование показателей, единица измерения	НД на методы испытаний	Нормы по НД	Фактическое значение
Тонкость помола, % (остаток на сите 009 мм)	ГОСТ 30744-2001	Не нормируется	1,3
Удельная поверхность по Блейну, см <sup>2</sup> /г	ГОСТ 30744-2001	Не менее 2500	3500
Нормальная плотность цементного теста, %	ГОСТ 30744-2001	Не нормируется	26,2
Равномерность изменения объема, мм	ГОСТ 30744-2001	Не более 10,0	1,5
Начало схватывания, мин	ГОСТ 30744-2001	Не ранее 60,0	140
Прочность на сжатие в возрасте 2 суток, МПа	ГОСТ 30744-2001	Не менее 10,0	26,5
Прочность на сжатие в возрасте 28 суток, МПа	ГОСТ 30744-2001	Не менее 42,5 Не более 62,5	46,9
Потери массы при прокаливании, %	ГОСТ 5382-91	Не более 3,0	2,53
Содержание оксида серы SO <sub>3</sub> , %	ГОСТ 5382-91	Не более 2,7	2,46
Содержание хлорид-иона Cl, %	ГОСТ 5382-91	Не более 0,1	0,01
Содержание нерастворимого остатка, %	ГОСТ 5382-91	Не более 3,0	0,56
Содержание C <sub>3</sub> A, %	ГОСТ 22266-2013	Не более 3,5	2,97
Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	ГОСТ 22266-2013	Не более 5	4,18
Содержание MgO, %	ГОСТ 22266-2013	Не более 5	0,77

Таблица 2 – Физико-механические свойства щебня фр. от 5 до 10 мм АО «Коктас-Актобе»

Наименование показателей, единица измерения	НД на методы испытаний	Нормы по НД	Фактическое значение
Зерновой состав, полные остатки на ситах, %:  2,5 мм d 0,5(d + D) D 1,25 D	СТ РК 1284-2004, п. 4.2.2, табл. 1	95-100	98,97
		90-100	97,22
		30-60	46,31
		До 10	5,3
		До 0,5	0
Содержание зерен пластинчатой и игловатой формы, %	СТ РК 1284-2004, п. 4.3.3, табл. 2	10-15	12,5
Марка по дробимости, Потери массы, %	СТ РК 1284-2004, п. 4.4.2, табл. 4	1200 9-11	1200 9,6
Содержание зерен слабых пород, %	СТ РК 1284-2004, п. 4.5, табл. 8	Не более 5	1,8
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	СТ РК 1284-2004, п. 4.7	Не более 1	0,4
Морозостойкость, цикл	СТ РК 1284-2004, п. 4.6.2	F 100	F 100

Таблица 3 – Физико-механические свойства щебня фр. св. 10 до 20 мм АО «Коктас-Актобе»

Наименование показателей, единица измерения	НД на методы испытаний	Нормы по НД	Фактическое значение
Зерновой состав, полные остатки на ситах, %: d 0,5(d + D) D 1,25 D	СТ РК 1284-2004, п. 4.2.2, табл. 1	90-100	97,78
		30-60	34,61
		До 10	4,6
		До 0,5	0
Содержание зерен пластинчатой и игловатой формы, %	СТ РК 1284-2004, п. 4.3.3, табл. 2	15-25	14,2
Марка по дробимости, Потери массы, %	СТ РК 1284-2004, п. 4.4.2, табл. 4	1200 9-11	1200 9,4
Содержание зерен слабых пород, %	СТ РК 1284-2004, п. 4.5, табл. 8	Не более 5	2,0
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	СТ РК 1284-2004, п. 4.7, табл. 10	Не более 1	0,8
Морозостойкость, цикл	СТ РК 1284-2004, п. 4.6.2	F 100	F 100

Из приведенных данных (табл. 2 и 3) видно, что щебень фр. от 5 до 10 мм и фр. св. 10 до 20 мм АО «Коктас-Актобе» – по зерновому составу, по прочности (марка по дробимости), содержанию зерен пластинчатой и игловатой формы и содержанию пылевидных и глинистых частиц соответствует требованиям ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия».

Характеристика песка месторождения Бейнеу приведены в таблицах 4, 5.

Таблица 4 – Зерновой состав песка месторождения Бейнеу

Показатели	Размеры ячейки сит, мм							
	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	Дно
Частные остатки, г	0,0	17,25	71,31	70,07	498,20	304,50	11,20	4,10
Частные остатки, %	0,0	0,9	7,10	7,10	49,80	30,50	1,10	4,40
Полные остатки, %	0,0	0,9	7,10	14,20	64,0	94,5	95,60	100,0

Таблица 5 – Физико-механические свойства песка месторождения Бейнеу

Свойства	Единица измерения	Показатели
Истинная плотность	г/см <sup>3</sup>	2,64
Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	1630
Модуль крупности	-	2,75
Содержание глинистых, илистых и пылевидных частиц	%	1,8
Содержание зёрен крупностью более 5 мм	%	0,9

Из данных, приведенных в таблицах 4, 5 видно, что песок месторождения «Бейнеу» относится к группе – крупный и класс песка – I. Песок месторождения



«Бейнеу» не имеет отклонения от требований ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия».

Для направленного регулирования реологических характеристик цементных систем на стадии формирования структуры цементного камня и для получения бетона с заданными строительно-эксплуатационными свойствами использованы функциональные добавки - Master Air 200 (воздухововлекающая добавка) и суперпластификаторы – Master Glenium 305 и Master Rheobuid 1000 К.

Суперпластификатор MasterGlenium 305 разработан специально для производства товарного бетона с высокими требованиями по сохраняемости подвижности бетонной смеси при работе с различными типами цементов и заполнителями нестабильного качества. MasterGlenium 305 благодаря отличному диспергирующему действию превосходно подходит для производства бетонов с низким водоцементным соотношением, таких как высокоэффективный бетон и самоуплотняющийся бетон (SVB).

Добавка MasterGlenium 305 обеспечивает хорошую сохраняемость технологических свойств бетонных смесей с очень низким водоцементным соотношением и позволяет получить долговечные бетоны с высокой ранней и поздней прочностью. Рекомендуемая дозировка 0,1-2% от массы цемента.

Суперпластификатор MasterRheobuid 1000 К – высоководоредуцирующая добавка в бетон суперпластификатор на основе нафталинсульфоната увеличивает подвижность бетонной смеси и раннюю и конечную прочность, за счет уменьшения водоцементного отношения и предания реопластичных свойств. Соответствует стандарту *TS EN 934-2* и *ASTM C 494* тип *F*: высоко водоредуцирующая добавка. В бетонах, в которых требуется прочность на замерзание, рекомендуется сочетать MasterRheobuid 1000 К с воздухововлекающими добавками MasterAir 200. Рекомендуемая дозировка 0,8-1,6% от массы цемента.

MasterAir 200 – воздухововлекающая добавка, для предотвращающая повреждения, возникающие по причине частой смены температурных циклов (замораживания – оттаивания). Рекомендуемая дозировка добавки MasterAIR 200 составляет 0,03-0,20 кг на 100 кг цемента.

Микрокремнезем – наноматериал, является отходом производства кремнийсодержащих сплавов: ферросилиция, кристаллического кремния и др. В процессе плавления шихты и восстановления кварца при температуре свыше 1800°C образуются гелеобразный кремний, при охлаждении и контакте с воздухом окисляется до  $SiO_2$  и конденсируется в виде сверхтонких частиц кремнезема.

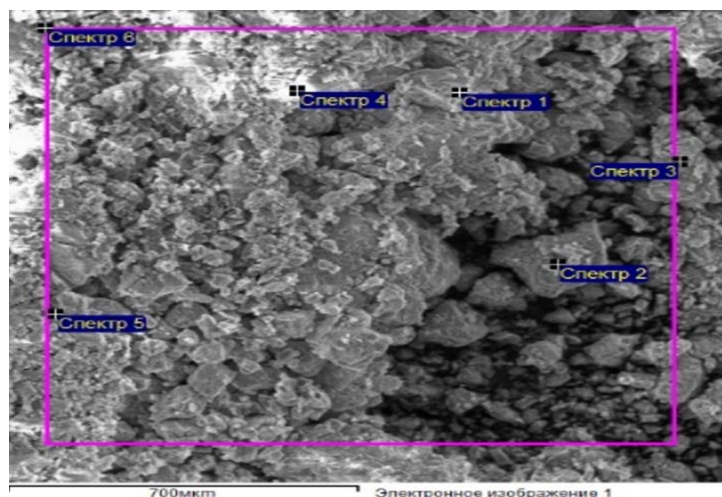


Рисунок 2 – Спектры рентгеновской флуоресценции микрокремнезёма компании General Service

Таблица 6 – элементный состав микрокремнезёма компании General Service

Спектр	Концентрация обнаруженных элементов, % по массе					Итого
	C	O	Si	K	Ca	
C1	-	31,57	67,38	1,05	-	100
C2	3,14	65,51	31,35	-	-	100
C3	-	59,60	40,04	0,35	-	100
C4	-	35,86	63,50	0,65	-	100
C5	0,00	59,96	39,76	0,27	-	100
C6	9,02	56,42	34,01	0,26	0,28	100
Макс.	9,02	65,51	67,38	1,05	0,28	
Мин.	0,00	31,57	31,35	0,26	0,28	

В соответствии с таблицей 6, размер частиц микрокремнезема компании ТОО «General Service», (Караганда) составляет 100-500 нм и содержание  $SiO_2$  – 89,5-99,5%. Располагаясь в порах цементного камня, сверхтонкие частицы кремнезема повышает плотность, прочность, водонепроницаемость и долговечность бетона.

Микрокремнезем соответствует требованиям ГОСТ Р 56196-2014 «Добавки активные минеральные для цементов. Общие технические условия».

Особый акцент сделан на использование в качестве минерального компонента отходов Балхашского горно-обогатительного комбината (БГОК). Активность и химический состав отходов БГОК приведено в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Активность минеральных компонентов

Вид минерального компонента	Конец схватывания, сут	Предел прочности, МПа	
		при изгибе	при сжатии
Отходы Балхашского горно-обогатительного комбината	1,12	1,1	3,2
Микрокремнезём	0,30	2,5	7,5

Конец схватывания отходов Балхашского горно-обогатительного комбината наступает через 27 часов. Конец схватывания микрокремнезёма наступает через 7 часов 20 минут.

Таблица 8 – Химический состав отходов обогащения, %

Наименование	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O_3$	$S_{общ}$
Отходы Балхашского горно-обогатительного комбината	62,46	1,25	0,25	1,97	1,10	-	10,36

Задача изучения реакционной активности кремнистых пород (диатомитов, трепелов, опок) является чрезвычайно актуальной в связи широкой распространенностью их в природе. Сильно аморфизированные формы высокопористого кремнезема  $SiO_2$  получили применение в пуццолановых цементах. Но их основной недостаток - высокая водопотребность, не поддающаяся снижению с помощью суперпластификаторов, не позволяет использовать их в высокопрочных и высококачественных бетонах.

Отходы Балхашского горно-обогатительного комбината (ГОК) с удельной поверхностью 160-180 м<sup>2</sup>/ кг в основном состоят из кварца (59-76%) и минералов: монтмориллонит (5-8%), доломит (5-10%), репидомит (3-5%), пирит (1-6%), альбит (2-4%), лейхтенбергит (3-10%).

Анализ размерности частиц определяли на лазерном дифракционном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTec (Fritsch), рисунок 3.

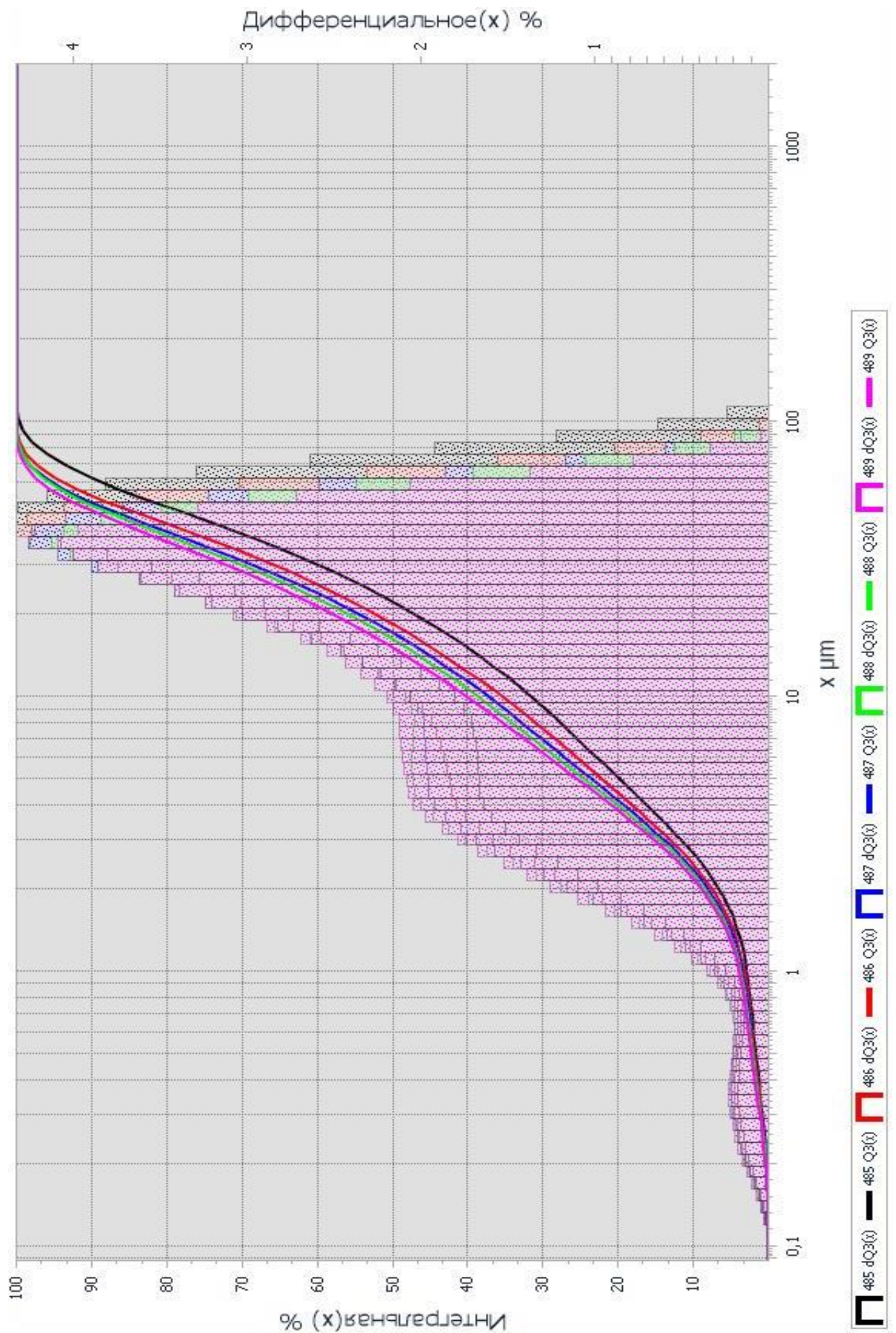


Рисунок 3 – Диаграмма размерности частиц отхода Балхашской ГОК



## 2.2 Методы исследования

Песок испытан по методикам ГОСТ 8736-2014 и СТ РК 1217-2003 «Песок для строительных работ. Методы испытаний».

Оптимальное содержание комплексной модифицирующей добавки определяли, исходя из наибольшей прочности при сжатии образцов раствора нормального твердения размерами 40x40x160 мм по ГОСТ 30744-2001.

Отходы Балхашского горно-обогатительного комбината и микрокремнезем испытаны по ГОСТ 25094-2015 «Добавки активные минеральные для цементов. Методы испытаний».

Удельную поверхность цемента, нормальную плотность, сроки схватывания, равномерность изменения объема цемента определяли по ГОСТ 30744-200.

Подбор номинального состава бетона проводили согласно ГОСТ 27006-2019 «Бетоны. Правила подбора состава».

Определение удобоукладываемости и формование бетонных образцов произвели как на стандартном вибростоле с частотой 3000 кол/мин при амплитуде колебаний около 0,35 мм.



Рисунок 4 – Твердение контрольных образцов бетона размерами 150x150x150 мм

В соответствии с рисунком 4, контрольные образцы бетона размерами 150x150x150 см твердели в камере нормального твердения КНХ-1 при температуре  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  и влажности воздуха 95-97%. Блок управления камеры КНХ-1 позволяет поддерживать заданный температурный режим. Камера рассчитана для работы в закрытых помещениях при температуре воздуха не ниже  $+5^{\circ}\text{C}$ .

Прочность образцов через 7 и 28 суток нормального твердения определяли согласно ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Определение предела прочности контрольных образцов проводили на автоматическом прессе С23С02 «CONTROLS». Пресс оснащен круглыми

пластинами из закаленной стали для сжатия 216 мм и цифровым микропроцессорным блоком управления Pilot-4 с большим ЖК дисплеем (сенсорный дисплей) со следующими функциями:

- одновременное отображение приложенной нагрузки, соответствующей удельной нагрузки и скорости нагружения;
- передача данных испытания в конце испытания через USB-порт;
- полностью автоматический цикл испытаний;
- точная регулировка скорости нагружения.

Пределы погружения пресса 60-2000 кН. Диапазон регулирования скорости возрастания напряжения в образце от 0,2 до 1,0 МПа/сек согласно сертификата поверки №ВМ-03-18-М-0132 Костанайского филиала АО «НаЦЭкС» от 02 апреля 2019 г.

По изменению глубины погружения иглы прибора Вика установлено влияние добавок на процессы схватывания цементного теста.

Согласно методики исследования теплоты гидратации цемента в строительном объекте на арматурный каркас фундаментов типа-02 установлены термометры типа ТМ-1288/1 (рисунок 5).

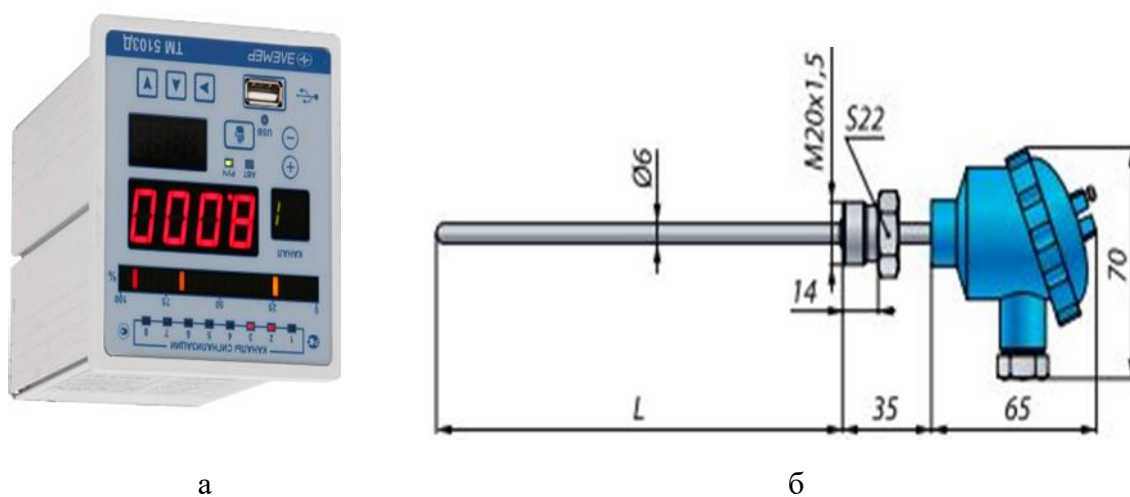


Рисунок 5 – Восьмиканальный микропроцессорный прибор ТМ 5103 (а) и термометры сопротивления ТМ-1288/1 (б)

Показатели термометров записывались в восьмиканальный микропроцессорный прибор ТМ 5103 (внесён в Госреестр средств измерений под №54183-13, ТУ 4210-024-13282997-03). Микропроцессорный прибор ТМ 5103 – предназначен для измерения, регулирования и архивации значений температуры (рисунок 5а).

Водонепроницаемость бетона В35 с комплексной модифицирующей добавкой определяли ускоренным методом на приборе «Агама-2РМ» согласно ГОСТ 12730.5-2018 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости».

Физико-механические свойства бетона и бетонной смеси определяли:

1. ГОСТ 10181-2014. Смеси бетонные. Методы испытаний.
2. ГОСТ 10180-2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам.

3. ГОСТ 12730.0-2020. Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости.

4. ГОСТ 18105-2018. Бетоны. Правила контроля и оценки прочности.

5. ГОСТ 30459-2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности.

6. ГОСТ 31384-2017. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования.

7. СП 28.13330.2017. Защита строительных конструкций от коррозии.

Для определения пористости (воздухосодержания) бетонной смеси использовали измеритель вовлеченного воздуха в бетонной смеси «Testing», Германия и *UTC-0650*, Турция.

Сульфатостойкость бетона определяли по ГОСТ Р 56687-2015 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Метод определения сульфатостойкости бетона, учитывающий основные нормативные положения ASTM C 452-06 «Стандартная методика испытаний растворов на основе портландцемента на потенциальное расширение при воздействии сульфатов».

ГОСТ Р 56687-2015 распространяется на метод определения сульфатостойкости бетонов с применением цементов из портландцементного клинкера, в том числе с минеральными и химическими добавками.

Метод определения сульфатостойкости бетона распространяется на мелкозернистый бетон на заданном цементе, в том числе с вводимыми дополнительно минеральными и химическими добавками, определение группы сульфатостойкости цемента и оценке сульфатостойкости бетона на исследованном цементе с учётом заданной водонепроницаемости бетона.

Испытание бетона на водопоглощение проводили с целью определения степени стойкости к проникновению агрессивных солей согласно пункту 5.5-позиция 41 Технических условий *CIV – CU – 850 – TCO – 2012*.

Порядок проведения испытаний:

– из 12 контрольных образцов-кубов бетона вырезали образцы керны диаметром 100 мм и длиной 150 мм с применением алмазной сверлильной установки SOLGA SDR 450

– образцы-керны взвешивают для определения массы до сушки;

– образцы-керны бетона помещают в сушильный шкаф для сушки до постоянной массы. Образцы-керны бетона сушат непрерывно при температуре 105°C в течение 72 часов;

– образцы охлаждают в сухом эксикаторе 24 часа и взвешивают для определения массы после сушки;

– образцы насыщают водой в течение 30 минут;

– поверхность образцов высушивают и взвешивают для определения массы поглощенной воды..

Физико-химические методы исследования:

Рентгенографическое исследование материалов (для определения фазового состава поликристаллических образцов) проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3М. Рентгенограммы снимались с

плоских порошкообразных образцов, вращающихся в плоскости оси гониометра со скоростью 25 об/мин, в интервале углов от 20 градусов до 61°. Режим работы:  $U = 35kV$ ,  $I = 20mA$ ,  $CuK\alpha$  – излучения.

Дифференциально-термические исследования ДТА проводили на дериватографе «Derivatograph Q-1500D» в интервале температур 25-1500°C в токе воздуха.

Скорость подъёма температуры - 7,5 град/мин. Термические превращения определяли по кривым потери массы (ТГ), дифференциальной потере массы (ДТА) и изменению дифференциальной температуры (ДТА).

Скорость подъёма температуры - 7,5 град/мин. Термические превращения определяли по кривым потери массы (ТГ), дифференциальной потере массы (ДТА) и изменению дифференциальной температуры (ДТА).

В настоящее время с применением комплекса электронно-микроскопических методов решают широкий круг вопросов изучения структуры и фазового состава строительных материалов, а также исследования наноморфологии гидратных новообразований. В наших исследованиях использован электронный растровый микроскоп JSM-6490 с ренгфлуоресцентной приставкой (для исследования образцов до 0,1 микрон и более) JEOL (Япония).

ИК – спектры поглощения цементного камня с комплексной добавкой изучали на однолучевом инфракрасном спектрометре «Specord M-80».

В период стажировки в Санкт-Петербургском государственном архитектурно-строительном университете, аналитические исследования по определению структур сырьевых материалов, модифицированного вяжущего с комплексной добавкой и бетона проводили на:

1. Микроструктуру модифицированного вяжущего и тяжёлого бетона на его основе исследовали на сканирующем электронном микроскопе *TESCAN VEGA 3SEM* (Чехия). Условия измерений:  $HV = 20000kV$ ,  $Specimen Current = 680 nA$ ,  $Spot Size = 270 nm$ .

2. Спектры рентгеновской флуоресценции и элементный состав сырьевых материалов, модифицированного вяжущего и бетона на его основе изучали с применением рентгенофлуоресцентной приставки *PentaFET Precision* (Oxford Instruments, GB) и пакета *INCA*, позволяющий определить элементный состав продуктов синтеза и их массовое количество. Условия измерений:  $HV = 20.000e-3$ ,  $SpecimenCurrent = 681.611721612e-12$ ,  $SpotSize = 272.683916892e-9$ . Расчет концентраций элементов, входящих в состав анализируемых продуктов, проведен методом фундаментальных параметров [119, с. 115-117]. Для определения ионов металлов ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) используется прием, основанный на внедрении флуоресцирующего красителя в инертную наноразмерную матрицу, защищающую его от взаимодействия с белками [119, с. 120-122].

3. Рентгенофазовый анализ продуктов гидратации выполнен с применением дифрактометра *D2 PHASER* (Bruker, Germany).



### 3 Разработка составов бетонов классов в25 и в35 на основе модифицированного вяжущего

#### 3.1 Оптимизация состава комплексной минеральной добавки и модифицированного вяжущего

Известно, что применяемые добавки в зависимости от их влияния на свойства цемента, подразделяют на активные минеральные добавки, наполнители, технологические добавки и добавки, регулирующие основные и специальные свойства цемента.

Активные минеральные добавки при этом должны обладать гидравлическими или пуццолановыми свойствами. Проявление добавками указанных свойств определяют как по внешним признакам (по концу схватывания, прочности и водостойкости схватившегося теста) или путем прямого измерения их химической активности [146].

Пуццолановую активность комплексной минеральной добавки различного состава определяли по ГОСТ 25094-2015 «Добавки активные минеральные для цементов. Метод определения активности» по показателю поглощения извести из насыщенного раствора (таблица 9).

Таблица 9 – Пуццолановая активность комплексной минеральной добавки различного состава

Состав комплексной минеральной добавки, %		Поглощение $CaO$ , мг/г через час		
отходы БГОК	микрокремнезём	6	12	16
100	0	18	21	24
90	10	21	27	31
80	20	26	30	36
70	30	31	36	42
60	40	36	42	48
50	50	41	49	54
40	60	44	54	60
30	70	53	62	69
20	80	64	71	83
10	90	66	89	98
0	100	69	102	114

Для определения количества поглощения  $CaO$  минеральными компонентами в предварительно нагретые и термостатированные при температуре  $80^{\circ}C$  насыщенные растворы извести вводим исследуемые минералы и тщательно перемешиваем. После определенного времени выдерживания раствора, измеряем титрованием концентрацию  $Ca(OH)_2$ .

Результаты исследований показывает, что пуццолановая активность микрокремнезёма в 3,8-4 раза выше, чем у отходов БГМК [147]. Пуццолановая

активность отходов БГМК через 16 часов после смешивания с раствором извести составляет 24 мг/г, а микрокремнезёма – 114 мг/г (рисунок 6).

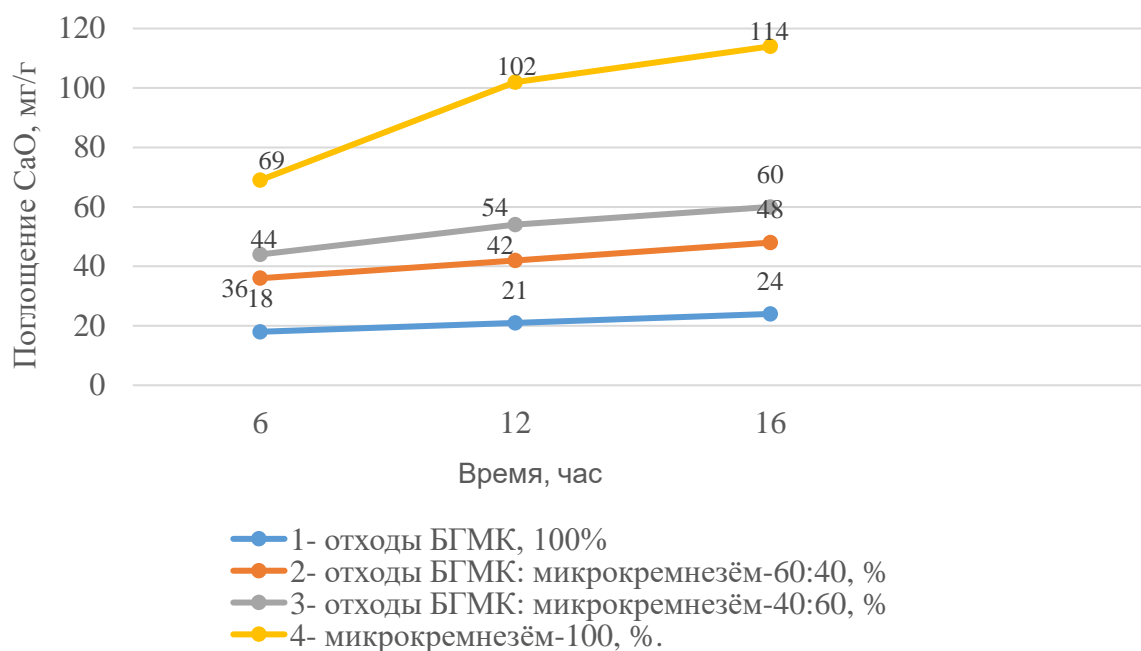


Рисунок 6 – Пуццолановая активность комплексной минеральной добавки

Кинетика поглощения извести отходами БГМК в начальном периоде (в течение 6 часов) равен 3,0 мг/г, микрокремнезёма – 11,5 мг/г. После 6 часов испытаний скорость поглощения извести отходами БГМК и микрокремнезёмом уменьшается и составляет соответственно 0,5 и 5,5 мг/г за час.

Из рисунка 6 (кривая красного цвета) видно, что введение в состав отходов обогащения Балхашского ГОК 40% микрокремнезёма повышает пуццолановую активность комплексной минеральной добавки в 2 раза.

Раздельный процесс поглощения извести тонкомолотым кремнезёмом на два периода отмечен в работе [148]. Первый период соответствует резкому начальному изменению концентрации гидроксида кальция и вызван адсорбцией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на частицах  $\text{SiO}_2$ . Второй период характеризуется меньшей скоростью процесса и продолжающимся понижением концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вследствие осаждения из раствора гидросиликата кальция, образующегося в результате химической реакции.

Таблица 10 – Составы комплексной минеральной добавки, %

Состав комплексной минеральной добавки, %		Пуццолановая активность, мг/г	Нормальная густота, %
отходы БГМК	микрокремнезём		
100	-	24,0	27,0
70	30	42,0	27,5
60	40	48,0	28,0
50	50	54,0	29,0

В соответствии с таблицей 10, введение в состав активных минеральных добавок микрокремнезёма увеличивает водопотребность смеси. Поэтому, дальнейшие исследования влияния комплексной минеральной добавки на свойства модифицированного вяжущего на основе сульфатостойкого цемента и тяжелых бетонов с их применением проводили со следующим составом: 60% отходы обогащения Балхашского ГОК + 40% микрокремнезем.

Известно [149], что большое содержание микрокремнезёма в составе бетонной смеси приводит к резкому возрастанию В/Ц, что свою очередь способствует развитию влажностной усадки. Влажностная усадка вызывается изменением распределения, перемещением и испарением влаги в образовавшемся скелете цементного камня. Эта составляющая играет ведущую роль в суммарной усадке бетона.

Вследствие усадки бетона в бетонных и железобетонных конструкциях могут возникнуть большие усадочные напряжения, поэтому элементы большой протяженности разрезают усадочными швами во избежание появления трещин. При усадке бетона 0,3 мм/м в конструкции длиной 30 м общая усадка составит 10 мм. Усадочные трещины в бетоне на контакте с заполнителем и в самом цементном камне могут снизить морозостойкость и послужить очагами коррозии бетона.

Бурное развитие нефтяных месторождений в западных регионах Республики Казахстан в последние годы, вызвало существенное изменение состава внешней среды в индустриальных зонах, атмосфера в которых характеризуется повышенным содержанием промышленных газов, агрессивных по отношению к бетону и арматуре железобетонных конструкций.

Коррозионные процессы в твердой и газообразной средах фактически начинаются и протекают только в присутствии жидкой фазы.

Жидкой агрессивной средой для бетонных и железобетонных конструкций являются природные и промышленные водные растворы, содержащие различное количество растворенных веществ (кислот, солей, щелочей) или некоторые органические жидкости.

Природные поверхностные и грунтовые воды (атмосферные, речные и грунтовые).

Атмосферные воды содержат в очень малом количестве хлор-ионы – 1,5-4 мг/л, сульфатов в расчете на  $SO_3$  – 1,0-16 мг/л и некоторое количество  $CO_2$ , снижающей рН до 5,7 в результате образования в воде угольной кислоты.

Химический состав грунтовых вод зависит от состава пород и характера почвы, с которыми соприкасается вода из состава питающих вод (атмосферных, речных и др.). В условиях сухого и жаркого климата степень минерализации грунтовой воды зависит от глубины их уровня.

Например, в зоне расположения нефтеперерабатывающих заводов (Атырауская обл.) общее количество растворенных твердых веществ, в грунтовых водах около 73000 мг/л. При этом количество хлоридов и сульфатов составляют соответственно 63676,95 мг/л и 3727,84 мг/л (согласно инженерно-геологическому отчету).

В наших исследованиях оптимальная дозировка в состав цемента комплексной минеральной добавки с отходами обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината и микрокремнезёма составляет 20%. Спектральный анализ модифицированного вяжущего с 20% комплексной минеральной добавкой (МВ-Д20) приведен на рисунке 7 и таблице 11. Результаты анализа показывает, что химический и минералогический составы модифицированного вяжущего соответствуют требованиям ГОСТ 22266-2013 «Цементы сульфатостойкие. Технические требования».

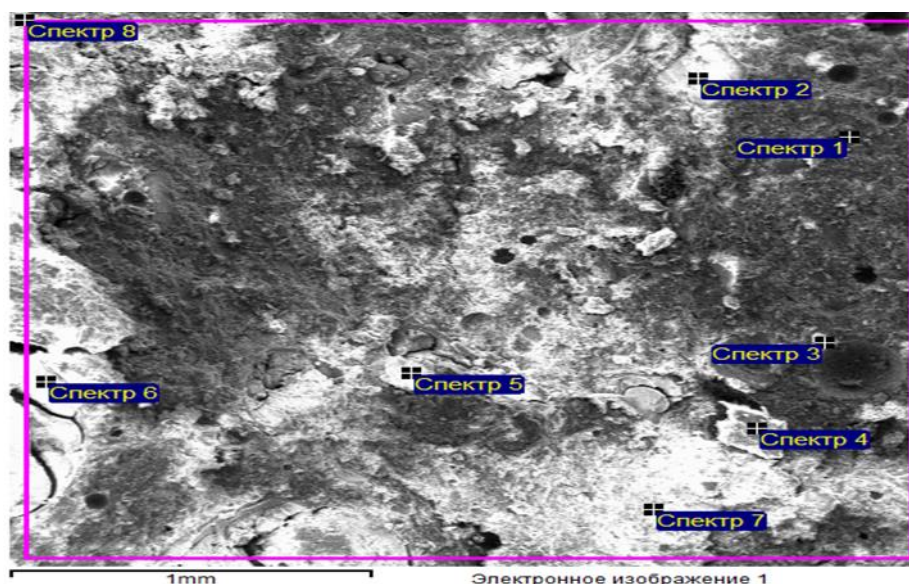


Рисунок 7 – Спектры рентгеновской флуоресценции и модифицированного вяжущего МВ-Д20

Таблица 11 – Элементный состав модифицированного вяжущего МВ-Д20

Спектр	Концентрация обнаруженных элементов, % по массе										Итог
	С	О	Na	Mg	Al	Si	S	К	Ca	Fe	
С1	1,44	48,29	-	-	1,23	8,09	1,19	-	35,42	1,6	100,0
С2	5,84	49,40	1,08	0,68	-	33,15	-	1,84	8,70	-	100,0
С3	6,80	51,47	-	0,55	3,72	13,56	1,01	1,51	21,20	-	100,0
С4	6,25	56,45	-	0,48	1,40	8,87	1,51	-	24,21	0,90	100,0
С5	-	31,31	0,87	-	-	51,05	-	5,73	11,05	-	100,0
С6	3,90	60,27	1,31	-	-	29,38	-	2,72	2,43	-	100,0
С7	-	21,25	-	-	0,86	6,12	2,14	-	67,28	2,4	100,0
С8	9,49	51,70	-	0,36	0,94	10,43	0,86	0,40	24,76	1,1	100,0
Макс.	9,49	60,27	1,31	0,68	3,72	51,05	2,14	5,73	67,28	2,4	
Мин.	3,44	21,25	0,87	0,36	0,86	6,12	0,86	0,40	2,43	0,9	

Исследование влияния модифицированного вяжущего МВ-Д20 на свойства бетонов проведено с оптимальным составом, принятым в работе МВ-Д20 в соотношении 80:20 (таблица 12).

В данной работе использованы математические методы для построения эмпирических формул, описывающих кривую соотношения 80/20 на графике в соответствии с рисунком 8.

Таблица 12 – Составы малоклинкерных модифицированных вяжущих

Сульфатостойкий портландцемент ТОО «Каспий Цемент»	Состав комплексной минеральной добавки, %
	60 отходы обогащения Балхашского ГОК + 40 микрокремнезем
100	-
80	20
75	25

В таблице 13 приведены данные по прочности модифицированных вяжущих в различном соотношении компонентов масс.

Таблица 13 - Прочность модифицированного вяжущего в зависимости от состава комплексной минеральной добавки

Составы, %	Сроки твердения, сут.			
	1	7	14	28
	Предел прочности при сжатии, МПа			
60/40	4,17	8,64	12,09	14,4
70/30	10,33	17,20	25,8	28,75
80/20	20,49	30,84	46,15	51,2
85/15	17,48	30,84	42,20	46,8
90/10	14,96	27,02	40,03	44,67
95/5	11,31	17,4	26,24	29,16

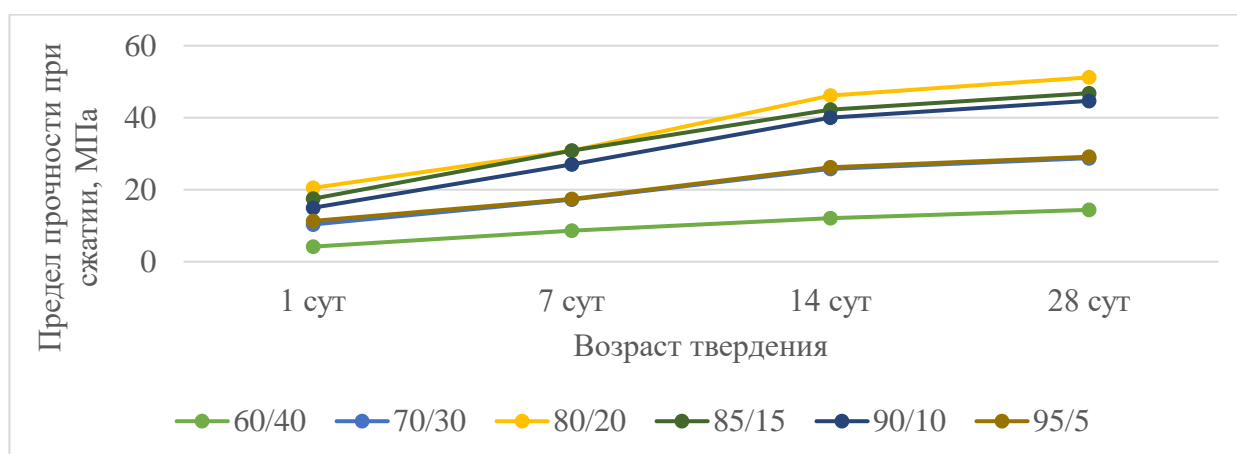


Рисунок 8 - Прочность модифицированного вяжущего в зависимости от количества комплексной минеральной добавки

На основе вышеприведенных результатов исследований и согласно плана планирования исследований по представленным кривым на рисунке 8 составили математическую модель. В данном случае математическая модель – однофакторная, так как представлены зависимости набора прочности модифицированного вяжущего от сроков твердения.

Кривые на рисунке 8 по Э.М. Менчеру и А.И.Шафету [150] подходят под математическую модель, которая описывается уравнением:

$$y = a + bx$$

Далее дифференцируя, получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} an + b\sum x = \sum y \\ a \cdot \sum x + b \cdot \sum x^2 = \sum xy \end{cases}$$

Составим таблицу (таблица 14) исходных данных.

Таблица 14 - Коэффициенты регрессии

n	x	y	x <sup>2</sup>	xy
1	1	20.49	1	20.49
2	7	30.84	49	215.88
3	14	46.15	196	646.1
4	28	51.2	784	1433.6
n=4	$\sum 50$	$\sum 148,68$	$\sum 1030$	$\sum 2316,07$

Подставляя получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 4a + 50b = 148,68 \\ 50a + 130b = 2316,07 \end{cases}$$

Длинную систему уравнений решали путем нахождения детерминантов:

$$\Theta = 1620$$

$$\Theta_a = 37336,9$$

$$\Theta_b = 1845,28$$

Таким образом, имеем следующие значения коэффициентов уравнения:

$$a = 23,05$$

$$b = 1,14$$

В данном случае для кривой 3, которая соответствует оптимальному количеству содержанию активной минеральной добавки в модифицированном вяжущем (20%) уравнение регрессии примет вид:

$$\hat{y} = 23,05 + 1,14x$$

В связи с исследованием пуццолановой активности модифицированного вяжущего и нормальной густоты, рассмотрим математическую зависимость изменения прочности модифицированного вяжущего от количественного содержания комплексной минеральной добавки.

В данном случае используем математические методы построения эмпирических формул, модель представлена - однофакторная.

По Э.М. Менчуру и А.И. Шафету [150] подбираем модель:

$$y = ab^x$$

Тогда, производим преобразования, приводящие данную формулу к линейному типу:

$$\ln y = z; \quad \ln a = k_1; \quad \ln b = k_2.$$

В этом случае искомое уравнение примет следующий вид:

$$z = k_1 + k_2 \cdot x$$

Дифференцируя получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} k_1 + k_2 \Sigma x = \Sigma z \\ k_1 \Sigma x + k_2 \Sigma x^2 = \Sigma x \cdot z \end{cases}$$

Теперь составим таблицу 15 исходных данных:

Таблица 15 - Методика вычисления коэффициентов регрессии

x	y	z	x*z	x <sup>2</sup>
5	29.16	1.6	8	25
10	44.67	2.3	23	100
15	46.8	2.7	40.5	225
20	51.2	3.0	60	400
30	28.75	3.4	102	900
40	14.4	3.7	148	1600
$\Sigma 120$	$\Sigma 214.98$	$\Sigma 16.7$	$\Sigma 381.5$	$\Sigma 3250$

Подставим данные таблицы 15 и получим:

$$\begin{cases} k_1 + 120k_2 = 16,7 \\ 120k_1 + 3250k_2 = 381,5 \end{cases}$$

Данную систему уравнений решаем путем нахождения детерминантов:

$$\Theta=11150$$

$$\Theta_{k1}=8495$$

$$\Theta_{k2}=1622,5$$

Тогда получаем значения:

$$K_1=-0,8$$

$$K_2=0,15$$

Определяем коэффициенты искомого уравнения:

$$a^{e^{k_1}} = e^{-0,8} = 0,45$$

$$b^{e^{k_2}} = e^{0,15} = 1,16$$

Таким образом, наше уравнение регрессии примет следующий вид:

$$y=0,45*1,16^x$$

Выведенные нами математические формулы путем использования однофакторной модели, позволяют в дальнейшем прогнозировать основные показатели исследуемого нами материала, модифицированного вяжущего на основе отходов ГОК и микрокремнезема, не проводя дальнейшие экспериментальные исследования.

Свойства бетонной смеси имеют большое значение для технологии бетонных и железобетонных конструкций, так как определяют условия формования и в известной мере их конечное качество.

По своим свойствам бетонные смеси занимают промежуточное положение между вязкими жидкостями и твердыми телами. От истинно вязких жидкостей они отличаются наличием некоторой структурной прочности или вязкостью, возникающей благодаря силам вязкого трения; от твердых тел – отсутствием упругости формы и способностью к значительным необратимым пластическим деформациям течения даже при незначительных нагрузках.

Эффективными модификаторами структуры и свойств бетонной смеси являются химические добавки, в первую очередь суперпластификаторы.

В данной диссертационной работе с этой целью выбраны функциональные добавки – MasterAir 200 (воздухововлекающая добавка), MasterRheobuid 1000K и MasterGlenium 305 (суперпластификаторы).

Минеральные добавки, отходы обогащения Балхашского ГОК и микрокремнезем, воздействуя на поверхностные явления и микроструктуру цементного теста, позволяют управлять свойствами бетонной смеси и способствуют получению её оптимальной структуры и свойств.

Большинство активных минеральных добавок и наполнителей обладают повышенной реологической избираемостью к суперпластификаторам ПМС и



ПНС типов. Увеличение дисперсности их до 600-700 м<sup>2</sup>/кг позволяет существенно повысить гидратационную активность и способность к самостоятельному твердению в нормальных температурно-влажностных условиях.

Механизм действия суперпластификаторов, которые являются поверхностно-активными веществами, связан с адсорбцией полимерных молекул на поверхности гидратирующихся цементных частиц, что обуславливает иммобилизацию связанной во флоккулах воды в системе цемент-вода, снижение коэффициента внутреннего трения этой системы, сглаживание микрорельефа зёрен гидратирующегося цемента, а в ряде случаев – увеличение сил электростатического взаимоотталкивания частиц за счёт их перезарядки адсорбированными молекулами суперпластификатора [22, с. 143]. Органические вещества обычно замедляют процессы структурообразования и твердения цементного камня.

Однако, по данным [151], при оптимальной добавке суперпластификатора и проницаемости гидратно-полимерных оболочек цементных частиц обеспечивается достаточно интенсивное протекание процессов гидратации и структурообразования твердеющего цементного камня, поэтому применение суперпластификатора практически не отражается на скорости твердения цементного камня и бетона.

Применение в технологии бетонов суперпластификаторов зарубежного и отечественного производства и исследования свойств бетонов широко освещены в технической литературе. Наиболее обобщенная информация об эффективности использования суперпластификаторов в цементных системах содержится в работах [152, 153]. Суперпластификаторы позволяют улучшить удобоукладываемость бетонных смесей вплоть до достижения практически самоуплотняющейся литой консистенции, получать бетоны повышенной прочности или высокопрочные бетоны (класса В45 и выше), снизить расход цемента. При использовании суперпластификаторов существенно сокращаются трудозатраты на формование бетонных изделий, а также энергопотребление на их термообработку, повышается производительность труда, при изготовлении из высокопрочных бетонов снижается материалоемкость конструкций.

Одним из рациональных направлений применения суперпластификаторов является использование их водоредуцирующего действия, то есть снижения водосодержания бетонной смеси при сохранении уровня её исходной подвижности [154, 155]. При этом водоцементное отношение сокращается на 25% и более, а прочность бетонов возрастает на марку и выше. За счет этого возможно получение высокопрочных бетонов. С этой целью суперпластификаторы применяются в повышенных дозировках. Однако при переходе через оптимум возможен сброс прочности из-за замедления процесса гидратации цемента.

С применением суперпластификаторов появляется возможность в суточном возрасте увеличить прочность бетона на 50-70%, в 28-суточном – на 30-45% [156, 157]. Некоторые исследователи получили высокопрочные бетоны

при величине В/Ц, практически равной нормальной густоте цементного теста [158].

В работе [159], характеристика двух типов бетонов, содержащих отработанные источники кремнезема, при воздействии  $MgSO_4$  оценивается по показателю долговечности. В этом исследовании микрокремнезем (MS) и стеклянный порошок (GP; отходы производства стеклянных шариков) использовались в двух широко применяемых бетонах, обычном бетоне (OC) и самоуплотняющемся бетоне (SCC), в качестве дополнительных отходов для оценки характеристики этих бетонов при сильном воздействии сульфата магния.

Значительное повышение прочности цементных систем с добавкой суперпластификатора может быть использовано в различных направлениях: для получения высокопрочных и быстротвердеющих цементов, бетонов, в предварительно напряжённых конструкциях, для сокращения режима тепловлажностной обработки бетонных изделий и конструкций.

Научные исследования и опыт практического внедрения в производство показали техническую возможность и экономическую целесообразность применения суперпластификаторов для получения высокопрочных бетонов из бетонных смесей разной подвижности: от 4-5 до 20-24 см по осадке стандартного конуса. Эффективность применения суперпластификаторов в бетоне зависит от целого ряда факторов. Важнейшим из них является вид применяемого цемента, в частности содержание в нем трехкальциевого алюмината (СЗА) и гипса, вид и количество входящих в состав цемента минеральных добавок, растворимых щелочей. Кроме того, определённую роль играет расход цемента, вид применяемых заполнителей, их крупность [160].

В таблице 16, приведены данные по исследованию сроков схватывания цементного теста с различными химическими и комплексной минеральной добавкой.

Таблица 16 – Влияние содержания и вида добавок на сроки схватывания

Вид вяжущего вещества	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч - мин	
		начало	конец
ЦЕМ I 42,5 СС	26,2	2-20	4-10
ЦЕМ I 42,5 СС +1,6 % СП MasterRheobuild 1000 К	25,0	1-50	3-00
ЦЕМ I 42,5 СС +1,0 % СП MasterGlenium 305	25,5	2-30	3-40
МВ-Д20	26,5	2-40	4-30

Введение суперпластификатора «Master Rheobuid 1000 К» ускоряет начало схватывания цементного теста и сокращает период структурообразования. Начало схватывания цементного теста наступает через 110 мин. Период от начала до конца схватывания сокращается на 40 мин, в сравнении с цементным тестом без добавки.

Суперпластификатор MasterGlenium 305 очень незначительно влияет на скорость структурообразования в начальный период, т.к. начало схватывания наступает через 150 мин., но к концу периода схватывания заметно уменьшает скорость структурообразования. В этом случае период от начала до конца схватывания составляет 70 мин, что на 40 мин меньше по сравнению с цементным тестом без добавки.

Начало схватывания цементного теста обусловлено появлением достаточного количества нанодисперсных гидратированных частиц, которые связывают значительную часть воды затворения, что проявляется в увеличении пластичности цементного теста и его пластической прочности [161]. В период до конца сроков схватывания происходит процесс адсорбционного связывания практически всей воды затворения и тесто модифицированного вяжущего МВ приобретает первоначальную прочность.

Конец схватывания теста модифицированного вяжущего МВ-Д20 наступает через 160 мин, что на 20 мин позже по сравнению с цементным тестом без добавки. В конце периода повышает скорость структурообразования и сокращает период от начала до конца схватывания. Период схватывания при этом равняется с периодом цементного теста без добавки.

Однако, по мнению автора [162], традиционные «сроки схватывания» полностью не отражают кинетики структурообразующих процессов цементных систем.

Введение в состав цемента комплексной добавки незначительно увеличивает водопотребность смеси. Это обуславливается не только отведением воды на смачивание добавок, но и тем, что они вследствие действия поверхностных сил изменяют свойства прилегающих к нему слоев цементного теста. Изменяя нормальную плотность цементного теста, комплексная добавка оказывает заметное воздействие и на сроки схватывания.

### 3.2 Оптимизация составов тяжелых бетонов с модифицированным вяжущим МВ-Д20

Существует большое количество методов подбора состава бетона. Наиболее простым и удобным является метод «абсолютных объемов» Б.Г. Скрамтаева. Состав бетона по этому методу подбирали в два этапа. В начале рассчитывали ориентировочный состав бетона (таблица 17), который затем проверяли и уточняли по результатам пробных замесов и испытаний контрольных образцов.

Таблица 17 – Расчётный состав бетонной смеси В35 в кг на 1м<sup>3</sup>

Цемент	Вода	Песок	Щебень	В/Ц
428	227	570	1198	0,53

Оптимальная добавка суперпластификатора зависит от вещественного и минерального состава цемента. Наиболее эффективно пластифицируются бетонные смеси, изготавливаемые на низко- и среднеалюминатных

чистоклинкерных цементах или содержащих в своём составе шлак (добавка суперпластификатора 0,3-0,4% от массы цемента).

Увеличение содержания  $C_3A$  в составе клинкера, удельной поверхности цемента, содержания в нем активных минеральных добавок осадочного происхождения требует повышения добавки суперпластификатора до 0,9-1,0%.

Оптимальная добавка суперпластификатора позволяет разжижать бетонную смесь с 2-4 до 20 см осадки стандартного конуса и более. Прочность бетонов при этом остаётся практически на уровне эталона.

Переход на равноподвижные смеси (за счёт водоредуцирующего действия добавки) повышает прочность бетона до 45% в возрасте 7 сут и на 30% в возрасте 28 сут от нормативной прочности.

На основе этих опытных данных, можно предположить, что характеристика водопотребности добавок является общим критерием влияния их на строительные-технические свойства цемента.

Портландцементы ЦЕМ I 42,5 СС, ЦЕМ I 42,5 СС +1,0% СП MasterGlenium 305 и МВ-Д20 выдержали испытание на равномерность изменения объема в соответствии с нормативными документами.

Известно, что применение модифицированных вяжущих в технологии бетона по сравнению с обычными цементами позволяет значительно снизить водопотребность бетонных смесей и повысить их водоудерживающую способность, интенсифицировать твердение бетона, увеличить его прочность и улучшить эксплуатационные свойства [163-170]. При этом свойства модифицированных вяжущих и бетона в значительной мере определяются пластифицирующей добавкой и наполнителем.

Для направленного регулирования параметров цементных систем на стадии формирования структуры цементного камня и для получения бетона с заданными строительными-эксплуатационными свойствами используют функциональные добавки:

1. Master Air 200 – воздухововлекающая добавка, соответствующая требованиям ASTM C-260 «Стандартные технические условия для воздухововлекающих добавок к бетону».

2. MasterRheobuid 1000 К и MasterGlenium 305 – суперпластификаторы для снижения В/Ц.

Оптимальные составы тяжелого бетона В35 и В25 с использованием комплексной модифицирующей добавки МВ-Д20 приведены в таблицах 18 и 20.

Экспериментально установлено, что для бетона класса В35 оптимальное содержание «MasterAir 200» 0,08% и MasterRheobuid 1000 К и Master Glenium 305 соответственно 1,6 и 1,0% от массы цемента.

При добавлении воздухововлекающей добавки MasterAir 200 в количестве 0,08% от массы цемента, объем вовлеченного воздуха – 4,4%.

Введение оптимального количества суперпластификаторов при подвижности бетонной смеси 16 см, позволяет снизить В/Ц до 0,39 (таблица 18).

Таблица 18 – Оптимальные составы тяжелого бетона В35 с использованием модифицированного вяжущего МВ-Д20

Химическая добавка, (%)	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг						В/Ц
	хим. добавка	щебень, фр., мм		песок	МВ-Д20*	вода	
		5-10	10-20				
MasterAir 200, (0,08)	0,336	480	700	650	420	164	0,39
MasterRheobuild 1000 К, (1,6)	6,72						
MasterAir 200, (0,08)	0,336	480	700	650	420	164	0,39
MasterGlenium 305, (1,0)	4,20						

\* – в состав цемента введено 20 % от массы, комплексная модифицирующая добавка

Разработанные составы тяжелого бетона В35 с использованием модифицированного вяжущего испытаны согласно требованиям, ГОСТ 10181-2014 «Смеси бетонные. Методы испытаний», ГОСТ 12730.1-2020 «Бетоны. Методы определения плотности» и ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». Плотность бетонов определены по ГОСТ 12730.1-2020 «Бетоны. Методы определения плотности». Результаты испытаний приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Физико-механические свойства тяжелого бетона В35 с использованием модифицированного вяжущего

Химическая добавка, (%)	Пористость, %	Осадка конуса, см	Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	R <sub>сж</sub> , МПа в возрасте			
				ТВО, 1 сут	7 сут	28 сут	ТВО, 28 сут
MasterAir 200, (0,08) MasterRheobuild 1000 К, (1,6)	4,0	16	2420	27,65	28,5	49,8	50,1
MasterAir 200, (0,08) MasterGlenium 305, (1,0)	4,4	16	2440	30,53	32,0	50,7	51,3

Плотность бетонной смеси В35 – 2420-2440 кг/м<sup>3</sup>; Объем вовлеченного воздуха (пористость) – 4,0-4,4%. Подвижность бетонной смеси по осадке конуса – 16 см. В нормальных условиях твердения предел прочности при сжатии в 7 суточном возрасте – 28,5-32,0 МПа и 28-суточная 49,8-50,7 МПа.

Таблица 20 – Оптимальные составы тяжелого бетона В25 с использованием модифицированного вяжущего МВ-Д20

Химическая добавка, (%)	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг						В/Ц
	хим. добавка	щебень, фр., мм		песок	МВ-Д20*	вода	
		5-10	10-20				
MasterAir 200, (0,08) Rheobuild 1000 К	0,304 3,80	460	670	690	380	152	0,4
MasterAir 200, (0,08) Glenium 305 (1,0)	0,304 2,66	460	670	690	380	152	0,4

Физико-механические свойства тяжелого бетона В25 с использованием модифицированного вяжущего приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Физико-механические свойства тяжелого бетона В25 с использованием модифицированного вяжущего

Химическая добавка, (%)	Пористость, %	Осадка конуса, см	Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Rсж, МПа в возрасте			
				ТВО, 1 сут	7 сут	ТВО, 28 сут	28 сут
MasterAir 200, (0,08) MasterRheobuild 1000 К, (1,6)	3,8	16	2350	24,5	23,5	35,1	34,5
MasterAir 200, (0,08) MasterGlenium 305, (1,0)	4,5	16	2360	25,1	25,0	36,2	35,3

Плотность бетонной смеси В25 – 2410-2430 кг/м<sup>3</sup>; Объем вовлеченного воздуха – 3,8-4,5%. Подвижность бетонной смеси по осадке конуса – 16 см. В нормальных условиях твердения предел прочности при сжатии в 7 суточном возрасте – 23,5-25,0 МПа и 28-суточная 34,5-35,3 МПа.

Учитывая, что введение суперпластификатора MasterRheobuid 1000 К ускоряет начало схватывания цементного теста и сокращает период структурообразования (таблица 16) для дальнейшего исследования выбрали второй состав бетона с добавкой MasterGlenium 305, т.к. разработанные составы бетонов предназначены для монолитного строительства.

Показатели однородности прочности тяжёлого бетона класса В35 с комплексной модифицирующей добавкой приведены в таблице 22. Из таблицы 22 видно:

- средняя прочность бетона:

$$R_m = \sum R_i \cdot n / \sum n = 1521/30 = 50.7 \text{ МПа}$$

- среднеквадратическое отклонение прочности бетона в партии:

$$S_m = \sqrt{\sum n \cdot (R_i - R_m)^2 / n - 1} = \sqrt{1,82} = 1,35 \text{ МПа};$$

- текущий коэффициент вариации прочности бетона в партии:

$$V_m = (S_m/R_m) \cdot 100 = 3,3 \%;$$

- коэффициент требуемой прочности – Кт = 1,07;

– требуемая прочность бетона:  $R_t = K_t \cdot V_{норм} = 1,07 \cdot 45,8 = 49,0 \text{ МПа}$ .

Определение однородности по прочности тяжёлого бетона класса В35 с использованием комплексной модифицирующей добавки показывает (таблица 22), что средняя прочность разработанного состава бетона класса В35 составляет 49,0 МПа.

Таблица 22 – Расчетные показатели бетона класса В35 по ГОСТ 18105-2018 «Бетоны. Правила контроля и оценки прочности»

Частные результаты, $R_i$	Число случаев, $n$	$R_i \cdot n$	$R_i - R_m$	$n \cdot (R_i - R_m)^2$
1	2	3	4	5
42,5	2	85	1,75	6,125
39,2	2	78,4	-1,55	-4,805
39,5	3	118,5	-1,25	-4,687
39,8	1	39,8	-0,95	-0,903
40,7	1	40,7	-0,05	-0,003
43,0	1	43,0	2,25	5,063
40,2	1	40,2	-0,55	-0,302
41,0	1	41,0	0,25	0,063
42,0	1	42,0	1,25	1,563
39,0	1	39,0	-1,75	-3,063
42,5	2	85	1,75	6,125
42,6	1	42,6	1,85	3,423
39,8	1	39,8	-0,95	0,903
41,2	1	41,2	0,45	0,203
41,4	2	82,8	0,65	0,845
42,7	1	42,7	1,95	3,803
39,4	2	78,8	-1,35	3,645
39,7	2	79,4	-1,05	2,05
40,5	3	121,5	-0,25	-0,188
41,1	1	41,1	0,35	0,123
$\Sigma$	30	1521		52,885

При этом среднеквадратическое отклонения прочности бетона в партии – 1,35 МПа и текущий коэффициент вариации прочности партии бетона – 3,5%. Требуемая прочность бетона класса В35 с использованием модифицированного вяжущего МВ-Д20 – 49,0 МПа.

Анализ прочностных показателей разработанных составов бетонной смеси В25 и В35 с использованием модифицированного вяжущего МВ-Д20 показывает, что предел прочности на сжатие в сравнении с контрольными образцами превышает в среднем на 10%.

Водопотребность бетонной смеси приведена в таблице 23.

Таблица 23 – Водопотребность бетонной смеси при осадке конуса 16 см

Вид вяжущего	Водопотребность,		Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>
	л/м <sup>3</sup>	%	
Бетонная смесь В35			
ЦЕМ I 42,5 СС	200	100	2410
МВ-20	164	82	2420
МВ-25	170	85	2415
Бетонная смесь В25			
ЦЕМ I 42,5 СС	190	100	2345
МВ-20	152	80	2360
МВ-25	155	82	2350

Из таблицы 23 видно, что применение вяжущего МВ-Д20 уменьшает водопотребность бетонной смеси В35 и В25 соответственно на 18 и 20%, а применение вяжущего, в составе которого комплексная минеральная добавка составляет 25%, понижает водопотребность до 15 и 18 % соответственно. Уменьшение водопотребности бетонной смеси приводит к увеличению плотности на 10-15 кг/м<sup>3</sup>.

Известно [171], что применение модифицированного вяжущего в технологии бетона по сравнению с обычным цементом позволяет значительно снизить водопотребность бетонных смесей и интенсифицировать твердение бетона, увеличить его прочностные свойства.

### 3.3 Исследование влияния модифицированного вяжущего МВ-Д20 на реологические свойства бетонной смеси

Для улучшения удобоукладываемости бетонной смеси необходимо уменьшать когезию, вязкость и трение в смеси. Однако чрезмерное уменьшение этих величин приводит к водоотделению и сегрегации в смеси, что влечет за собой резкое ухудшение строительно-эксплуатационных свойств бетона.

Указанные недостатки могут быть частично устранены путем введения в смесь добавочного количества цемента. Однако, это может явиться причиной появления трещин в бетоне за счет повышенного тепловыделения [172]. Поэтому, важной процедурой при подборе состава бетона, является проблема прогнозирования реологических характеристик и технологических свойств бетонной смеси.

Исследования авторов [173] показывает, что на технологические свойства бетонной смеси (подвижность, сохраняемости свойств) высокодисперсные минеральные добавки (известняковая мука, зола-унос, микрокремнезем) существенного влияния не оказывают.

Учитывая множество факторов, влияющих на свойства сохранения подвижности во времени, наиболее технологически приемлемым способом регулирования реологических характеристик является применение специализированных модификаторов.

Широкое распространение получили комплексные продукты на основе суперпластификатора и замедляющих компонентов, способных адсорбироваться на СЗА и снижать интенсивность его гидратации, затормаживая переход этрингита в моносulfатную форму [174-176].

Соблюдение основных правил бетонирования при использовании комплексных добавок делает их незаменимой составляющей в технологии бетонирования, предусматривающей длительную сохраняемость бетонных смесей и интенсивную кинетику твердения бетона в конструкции. Отдельного рассмотрения заслуживает дополнительное введение замедлителя в состав пластифицированных бетонных смесей [177]. Такой способ определенно технологически более затруднителен, чем применение комплексной добавки, но имеет ряд значительных преимуществ. В частности, речь идет о возможности использования замедлителя не постоянно, а только в тех случаях, когда



требования к бетонным смесям предполагают особо длительный срок доставки – до 5-6 часов.

Определение сохраняемости свойств бетонной смеси проведено согласно ГОСТ 10181-2014 «Смеси бетонные. Методы испытания». Согласно ГОСТ 7473–2010 «Смеси бетонные. Технические условия» максимальная продолжительность транспортировки бетонной смеси не должна быть более времени сохраняемости ее свойств, указанных в договоре на поставку.

Оценка сохраняемости свойств бетонной смеси (разделы 4-8, ГОСТ 10181-2014) заключается в получении и оценке данных об изменении свойств в течение определенного времени.

Время сохраняемости свойств бетонной смеси определили опытным путем, для этого через каждый час из миксера брали пробы бетонной смеси для определения подвижности и объёма вовлеченного воздуха. При этом скорость смешивания барабана миксера (автобетоносмесителя) составила 2-6 оборотов в минуту.

Влияние модифицированного вяжущего на сохраняемость подвижности бетонной смеси В 35 приведены на рисунке 9.

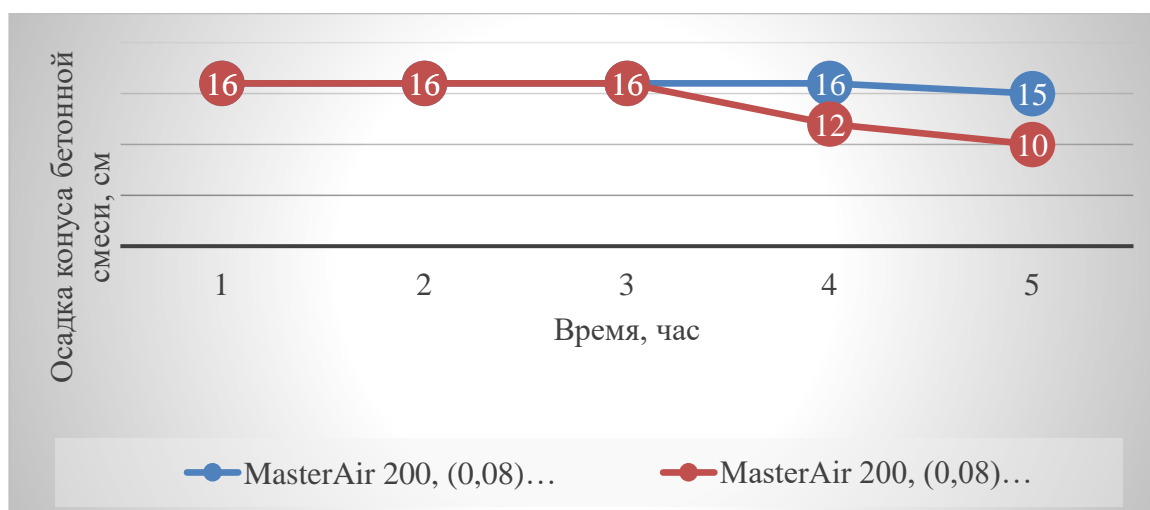


Рисунок 9 – Влияние модифицированного вяжущего МВ-Д20 на сохраняемость подвижности бетонной смеси В 35

Результаты показали, что при применении суперпластификатора MasterRheobuild 1000 К, (1,6% от массы вяжущего или 6,75 кг/м<sup>3</sup>) сохраняемость подвижности бетонной смеси составляет 3 часа.

Введение в состав бетонной смеси В35 суперпластификатора MasterGlenium 305 в количестве 1% от массы вяжущего продлевает сохраняемости подвижности до 4 часа 30 минут (таблица 24).

Таблица 24 – Влияние комплексной добавки на сохраняемость объёма вовлеченного воздуха бетонной смеси В 35

Химическая добавка, (%)	В/Ц	Объём вовлеченного воздуха бетонной смеси, % через час					
		исходный	1	2	3	4	5
MasterAir 200, (0,08) MasterRheobuild 1000 К, (1,6)	0,39	3,8	3,8	3,8	3,8	3,2	3,0
MasterAir 200, (0,08) MasterGlenium 305, (1,0)	0,39	4,4	4,3	4,4	4,4	4,3	4,1

Применение химических добавок полифункционального действия на основе полимеров и различных солей позволяет регулировать реологические и технологические свойства бетонных смесей за счет явлений адсорбционного модифицирования зерен цемента и продуктов его гидратации [178].

Сложный характер изменения подвижности смесей во времени наблюдался в работе [179, 180] при применении супер- и гиперпластификаторов. Это позволяет считать кривые изменения подвижности более информативной характеристикой сохраняемости для бетонных смесей с суперпластификатором, чем ее стандартная оценка (время, в течение которого подвижность смеси снижается на 6 см).

Скорость потери подвижности бетонной смесью во многом зависит от вида, введенного суперпластификатора. Из рисунка 10 видно, что суперпластификатор MasterRheobuild 1000 К на основе нафталинсульфоната значительно проигрывают по сохраняемости свойств бетонной смеси суперпластификатору MasterGlenium 305 на поликарбоксилатной основе.

Для бетонных смесей с комплексной добавкой изменение подвижности во времени обычно имеет сложный характер. По ряду данных в бетонной смеси с применением суперпластификатора MasterRheobuild 1000 К после определенного периода, в течение которого осадка конуса мало меняется, наступает ее резкое снижение и это сопровождается снижением объёма вовлеченного воздуха (таблица 24).

Снижение пористости бетонной смеси соответствует исчерпанию пластифицирующего эффекта в жидкой фазе, вследствие чего происходит флокулирование зёрен цемента, которое сопровождается уплотнением цементного теста, что приводит к снижению объёма вовлеченного воздуха до 16%.

Суперпластификатор MasterGlenium 305 обеспечивает сохраняемость подвижности бетонной смеси до 4,5 часа, что важно при монолитном бетонировании в скользящей опалубке.

Анализ прочностных показателей бетона В35 с суперпластификатором MasterGlenium 305 показал, что при неизменном В/Ц в первые сутки наблюдается некоторое замедление набора прочности при сжатии (таблица 25). Однако, уже к третьим суткам отставание нивелируется, а в 7-суточном возрасте имеет прирост прочности.

Таблица 25 – Влияние модифицированного вяжущего на свойства бетона В35

Химическая добавка, (%)	В/Ц	Сохраняе мость, ч	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	R <sub>сж</sub> , МПа в возрасте		
				1 сут	3 сут	7 сут
MasterAir 200, (0,08) MasterRheobuild 1000 К, (1,6)	0,39	3,0	2435	23,0	27,5	28,5
MasterAir 200, (0,08) MasterGlenium 305, (1,0)	0,39	4,5	2440	21,5	27,0	32,0

Анализ полученных результатов эксперимента показали, что для повышения сохраняемости бетонных смесей с суперпластификаторами необходимо в первую очередь подбор пары «суперпластификатор - цемент», обладающей хорошей совместимостью.

Хотя характер влияния как вида пластифицирующей добавки, так и характеристик цемента хорошо известны, фактическую степень совместимости при применение комплексных модифицирующих добавок можно установить только экспериментально.

Реальный портландцемент является полиминеральным материалом. Структура затвердевшего цементного камня состоит из кристаллических элементов различных размеров и конфигурации.

В соответствии с законами физики твёрдого тела и вероятностно-статистической теории прочность подобных материалов зависит от размеров структурных элементов, характера пористости (применительно к цементному камню) и прочности контактов между элементами твёрдой фазы [181-185].

Современные представления отечественных и зарубежных ученых в большей мере касаются структурной роли наполнителей, не затрагивая реакционно-химического аспекта. Их выбор для повышения прочности наполненных вяжущих и экономии клинкерного фонда, сводятся, в основном, к следующему:

- исключению полей собственных напряжений в структуре бетона в процессе его формирования, при высоких энергетических характеристиках поверхности наполнителя, определяющей образование устойчивой и регулярной кластерной структуры [186];

- ослаблению процесса накопления микротрещин, вследствие демпфирующего действия наполнителя и снижения скорости роста магистральных трещин [187];

- снижению ранговости пористости вяжущих с введением наполнителей с высокой дисперсностью, в 3-4 раза превышающей дисперсность вяжущего [188].

С позиций поли структурной теории наполнения цементных композиций тонкомолотыми материалами, в частности, молотым кварцевым песком в работе указывалось [189], что оптимум дисперсности наполнителей должен быть в пределах 100-200 м<sup>2</sup>/кг.

Хотя современные теоретические представления по оптимальному уровню дисперсности наполнителя и степени наполнения им различных вяжущих расходятся, во многих из них указывается на важную роль наполнителя в

структурообразовании цементного камня исходя из топологического анализа структуры композитов.

Структурообразующую функцию наполнителя в минеральных вяжущих необходимо рассматривать во взаимосвязи не только с топологическим размещением частиц наполнителя, но и с исходной прочностью чистого вяжущего (малопрочное или высокопрочное).

Поскольку, химико-минералогическая природа наполнителей, используемых в производстве бетонных и железобетонных изделий и конструкций, чрезвычайно разнообразна, а степень активности их зависит от дисперсности, целесообразно условно классифицировать наполнители на 4 группы при удельной поверхности 400-500 м<sup>2</sup>/кг:

– первая группа включает самостоятельно твердеющие дисперсные наполнители с сильно растянутыми сроками формирования структуры (основные и нейтральные шлаки, золы, золо-шлаковые отходы ТЭЦ, отходы обогащения полиметаллических руд, вскрышные породы другие самостоятельно твердеющие наполнители);

– вторая группа – наполнители, химически взаимодействующие с продуктами гидратации цемента (сильно кислые золы и шлаки, активный микрокремнезем и др.). Более низкую активность из этой группы показывают кристаллический кремнезем, молотые кварцевые пески, уровень активности которых зависит от тонкости помола;

– третья группа дисперсных наполнителей характеризуется низкой реакционной активностью при удельной поверхности 400-500 м<sup>2</sup>/кг с цементом – низкорекреационно-активные наполнители. К третьей группе дисперсных наполнителей относятся – андезиты, сиениты, диабазы, бокситы, магнезиты и некоторые граниты;

– четвертая группа наполнителей – это реакционно-неактивные наполнители. Они могут выступать только как структурно-технологические или в роли центров кристаллизации при структурообразовании цементного камня. Представители четвертой группы наполнителей – пироллюзиты, сажа, оксиды некоторых металлов - оксид цинка, оксид титана, оксид алюминия и др.

Таким образом, активация отходов обогащения Балхашского ГОК микрокремнеземом, увеличивая химический потенциал микрочастиц, существенно повышает химическую активность комплексной добавки. Проведенные исследования показали, что введение в состав отходов обогащения Балхашского ГОК 40% микрокремнезёма повышает пуццолановую активность комплексной добавки в 2 раза.

Поэтому, в следующих исследованиях будем исследовать влияние комплексной добавки, состоящей из отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината, активизированного микрокремнеземом на процессы гидратации и структурообразования цементной системы и бетона.

## Выводы по третьему разделу

1. Для выбора оптимального соотношения микрокремнезема и отходов обогащения Балхашского ГОК в составе комплексной добавки определены их пуццолановая активность. Пуццолановая активность микрокремнезёма в 3,8-4 раза выше, чем у отходов БГОК. Пуццолановая активность отходов обогащения Балхашского ГОК через 16 часов после смешивания с раствором извести составляет 24 мг/г, а микрокремнезёма – 114 мг/г.

Кинетика поглощения извести отходами обогащения Балхашского ГОК в начальном периоде (в течение 6 часов) равен 3,0 мг/г, микрокремнезёма – 11,5 мг/г. После 6 часов испытаний скорость поглощения извести отходами БГОК и микрокремнезёмом уменьшается и составляет соответственно 0,5 мг/г и 5,5 мг/г за час.

2. Пуццолановая активность комплексной минеральной добавки состоящего из 60% отходов обогащения Балхашского ГОК и 40% микрокремнезёма составляет 48 мг/г. Введение в состав отходов обогащения Балхашского ГОК 40% микрокремнезёма повышает пуццолановую активность комплексной добавки в 2 раза.

3. Выбран оптимальный состав комплексной минеральной добавки: 60% отходы обогащения Балхашского ГОК + 40% микрокремнезем. Установлено, что повышение количества микрокремнезёма более 40% в составе комплексной добавки приведет к увеличению водопотребности смеси.

4. Оптимальная дозировка в состав цемента комплексной минеральной добавки с отходами обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината составляет 20%. При этом, содержание микрокремнезёма в составе бетонной смеси В35 – 32-38 кг/м<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение количества микрокремнезёма в составе бетона могут вызывать большие усадочные напряжения. Усадочные трещины в бетоне на контакте с заполнителем и в самом цементном камне могут снизить морозостойкость и послужить очагами коррозии бетона.

5. Введение комплексных минеральных добавок существенно влияют на процессы структурообразования цементного теста. Введение суперпластификатора «Master Rheobuild 1000 К» ускоряет начало схватывания цементного теста и сокращает период структурообразования. Начало схватывания цементного теста наступает через 110 мин. Период от начала до конца схватывания сокращается на 40 мин, в сравнении с цементным тестом без добавки.

Суперпластификатор MasterGlenium 305 очень незначительно влияет на скорость структурообразования в начальный период, т.к. начало схватывания наступает через 150 мин., но к концу периода схватывания заметно уменьшает скорость структурообразования. В этом случае период от начала до конца схватывания составляет 70 мин, что на 40 мин меньше по сравнению с цементным тестом без добавки.

Поэтому, бетон класса В 35 на основе модифицированного вяжущего МВ-20 с суперпластификатором «MasterRheobuid 1000 К» рекомендуется для изготовления бетонных и железобетонных изделий в заводских условиях.

Суперпластификатор MasterGlenium 305 рекомендуется для монолитного строительства.

6. Учитывая, что введение суперпластификатора MasterRheobuid 1000 К ускоряет начало схватывания цементного теста и сокращает период структурообразования для дальнейшего исследования, выбрали второй состав бетона с добавкой MasterGlenium 305, т.к. разработанные нами составы бетонов предназначены для монолитного строительства.

7. Для направленного регулирования параметров цементных систем на стадии формирования структуры цементного камня и для получения бетона с заданными строительно-эксплуатационными свойствами используются функциональные добавки - MasterAir 200 (воздухововлекающая добавка) и MasterGlenium 305 (суперпластификатор для снижения В/Ц).

8. Оптимальные составы тяжелых бетонов В35 и В25 с использованием комплексной модифицирующей добавки следующие:

– бетон класса В35, кг/м<sup>3</sup>: модифицированное вяжущее-420; щебень фр. 5-10 мм – 480; щебень фр. 10-20 мм –700; песок-650; вода-164; Master Air 200-0,336 и MasterGlenium 305 – 4,20;

– бетон класса В25, кг/м<sup>3</sup>: модифицированное вяжущее-380; щебень фр. 5-10 мм – 460; щебень фр. 10-20 мм –670; песок-690; вода-152; Master Air 200-0,304 и MasterGlenium 305 – 2,66.

9. Плотность бетонной смеси В35 – 2420-2440 кг/м<sup>3</sup>; Объем вовлеченного воздуха – 4,0-4,4 %. Подвижность бетонной смеси по осадке конуса – 16 см. В нормальных условиях твердения предел прочности при сжатии в 1 суточном возрасте – 21,5-23,0 МПа; 7-суточная 28,5-32,0 МПа и 28-суточная 49,8-50,7 МПа.

Плотность бетонной смеси В25 – 2410-2430 кг/м<sup>3</sup>; Объем вовлеченного воздуха – 3,8-4,5%. Марка бетонной смеси по осадке конуса – П4. В нормальных условиях твердения предел прочности при сжатии в 7 суточном возрасте – 23,5-25,0 МПа и 28-суточная 34,5-35,3 МПа.

10. Установлено, что применение вяжущего с 20% комплексной минеральной добавкой уменьшает водопотребность бетонной смеси В35 и В25 соответственно на 18 и 20%. С увеличением количества добавки в составе вяжущего до 25% приводит к водопотребности соответственно на 15 и 18%.

11. Определено, что при применении суперпластификатора MasterRheobuild 1000 К, (1,6% от массы вяжущего или 6,72 кг/м<sup>3</sup>) сохраняемость подвижности бетонной смеси составляет 3 часа, затем наступает ее резкое снижение и это сопровождается снижением объема вовлеченного воздуха до 16%. Введение в состав бетонной смеси В35 суперпластификатора MasterGlenium 305 в количестве 1% от массы вяжущего или 4,20 кг/м<sup>3</sup> продлевает сохраняемости подвижности до 4 часа 30 минут и снижение осадки конуса сопровождается снижением исходного объема вовлеченного воздуха до 7%.

12. Анализ прочностных показателей в начальных сроках твердения модифицированного бетона В35 с суперпластификатором MasterGlenium 305

показал, что при неизменном В/Ц в первые сутки наблюдается некоторое замедление набора прочности при сжатии. Однако, уже к третьим суткам отставание нивелируется, а в 7-суточном возрасте имеет прирост прочности.

13. Хотя современные теоретические представления по оптимальному уровню дисперсности комплексных минеральных добавок и степени наполнения им различных вяжущих расходятся, во многих из них указывается на важную роль наполнителя в структурообразовании цементного камня исходя из топологического анализа структуры композитов. Структурообразующую функцию активизированного микрокремнезёмом отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината в минеральных вяжущих необходимо рассматривать во взаимосвязи не только с топологическим размещением частиц наполнителя, но и с исходной прочностью чистого вяжущего (малопрочное или высокопрочное).

14. Проведенные эксперименты показали, что для повышения сохраняемости бетонных смесей с суперпластификаторами необходимо в первую очередь подбор пары «суперпластификатор - цемент», обладающей хорошей совместимостью. Хотя характер влияния как вида пластифицирующей добавки, так и характеристик цемента хорошо известны, фактическую степень совместимости при применении комплексных модифицирующих добавок можно установить только экспериментально.

15. Активация отходов обогащения Балхашского ГОК микрокремнезёмом, увеличивая химический потенциал микрочастиц, значительно повышает химическую активность комплексной добавки, существенным образом положительно сказывается на физико-механических и строительно-эксплуатационных характеристиках тяжелого бетона.

#### 4 Исследование влияния комплексной минеральной добавки на структуру цементной системы и бетона

Реакции гидролиза основных клинкерных минералов трехкальцевого силиката ( $3CaO \cdot SiO_2, C_3S$ ), двухкальцевого силиката ( $2CaO \cdot SiO_2, C_2S$ ), а также трехкальцевого алюмината ( $3CaO \cdot Al_2O_3, C_3A$ ) и четырёхкальцевого алюмоферрита кальция ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3, C_4AF$ ) являются своеобразным энергетическим толчком для начала развития процессов гидратации цемента.

В начальный период гидратации образуются частицы молекулярного уровня дисперсности (1-5 нм) [190], состоящие не менее чем из трех молекул, когда они приобретают свойства фазы. Частицы такого уровня дисперсности при различном химическом составе имеют общий признак – развитую поверхность, которая составляет 350-450 м<sup>2</sup> /г и более [191]. При истинной плотности первичных продуктов гидратации 1,5-2,2 г/см<sup>3</sup>, расчётный среднеповерхностный размер этих частиц составляет 5-10 нм.

Образование первичных гидратированных частиц нанодисперсного размера и последующего их объединения за счет срастания в условиях

появляющегося стесненного состояния является наиболее общим признаком проявления вяжущих свойств у всех вяжущих систем [192].

Широкому применению модифицированных добавок в производстве тяжёлых бетонов есть несколько причин: во-первых, нынешняя ситуация с цементом, который дорожает совершенно высокими темпами, вынуждает строителей искать способы снижения его потребления. На сегодняшний день установлено, что самым надёжным строительным материалом, который постепенно употребляет все меньше цемента для собственного производства, это модифицированный бетон. Во-вторых, экология. На изготовление модифицированных бетонных изделий затрачивается меньше основного сырья – цемента.

При применении наномодифицированных добавок повышается прочность бетона на сжатие или существенно уменьшается расход портландцемента при сохранении требуемой прочности.

Исследования Алматинского НИИСтромпроекта [193] показали, что отходы цветной металлургии проявляют способность к гидравлическому твердению в смеси гидратной извести. Результаты исследований позволили установить, что шлаки и отходы обогатительных фабрик обладают пуццолановыми свойствами, позволяющими использовать в качестве активной минеральной добавки к цементу.

Данные техногенные материалы по химическому и минералогическому составу разделены в три основные группы [194]:

- карбонатсодержащие отходы обогащения Кентауской и Миргалимсайской обогатительных фабрик;

- железосодержащие – шлак цинкового производства, шлак Уст-Каменогорского свинцово-цинкового комбината и бокситовый шлам Павлодарского алюминиевого завода;

- кварцсодержащие – хвосты обогащения Белогорской, Лениногорской, Белоусовской и Зыряновской обогатительных фабрик.

Исследованиями установлено [158, с. 88-90], что изменение физико-химических свойств тонкоизмельченных материалов происходит не только за счет диспергирования, но и за счет значительного изменения кристаллической структуры поверхностных слоев частиц [195, 196].

Скорость гетерогенных химических процессов в тонких порошках определяется в основном не величиной их удельной поверхности, а уменьшением энергии активации в результате разрушения структуры и аморфизации. Установлено [197], что растворимость диспергированного кварца в воде увеличивается в десятки раз. В материалах, не стабильных при комнатной температуре, измельчение способно вызывать переход в более стабильные модификации. Кальцит в процессе измельчения переходит в арагонит и вступает в реакцию с кремнеземом с образованием силикатов при нормальной температуре. Оксид железа при тонком измельчении переходит в закисную форму.



Механохимическая активация цемента позволяет использовать различные минеральные добавки с повышением активности получаемого тонкомолотого смешанного вяжущего или сохранением ее на уровне активности цемента при значительном снижении себестоимости модифицированных вяжущих [198]. При совместном помоле клинкера, минеральных добавок и суперпластификатора получены модифицированные вяжущие с широким диапазоном прочностных показателей. Установлено [199], что достижимая прочность модифицированных вяжущих с оптимальной дозировкой гипса и суперпластификатора без минеральных добавок находится в пределах 45-50 МПа в зависимости от химико-минералогического состава исходного клинкера, а с содержанием 20-40% инертных или активных минеральных добавок в составе вяжущего – в пределах 45-60 МПа.

Характеризуя влияние микро- и наноразмерных частиц на структурообразование и структуру цементного камня и бетона, В.А. Лотов отмечает различные аспекты механизмов модифицирования цементных систем [155, с. 99-109]:

- пространственно-геометрический (плотность упаковки частиц, пористость);
- термодинамический и кинетический (облегчение и ускорение процессов гидратации и твердения);
- кристаллохимический (проявление частицами роли кристаллической затравки, их участие в процессах фазообразования);
- технологический (влияние на водопотребность, реологические свойства формовочных систем).

Возможности этих механизмов модифицирования структуры цементного камня определяются видом, характеристиками, дозировкой частиц [165, р. 209-225].

Эффекты тонкого измельчения проявляются тем ярственнее, чем выше дисперсность измельчаемого порошка. С развитием новых видов высокопрочных и быстротвердеющих многокомпонентных вяжущих, а также непрерывно возрастающими требованиями к качеству цемента изучение взаимосвязи дисперсности вяжущих и отдельных компонентов, входящих в их состав, со скоростью гидратации, прочностными и другими физико-химическими свойствами вяжущих представляет научный интерес.

Анализ научно-технической литературы показывает техническую возможность ускорения процессов твердения и повышения прочности бетонов различными способами с значительным снижением расхода наиболее дорогостоящей клинкерной составляющей. Литературные данные и производственный опыт показывают перспективность применения многокомпонентных вяжущих низкой водопотребности в технологии высокопрочных бетонов. Эффективная технология предполагает изготовление тонкомолотых вяжущих, включающих минеральные добавки, пластификаторы, регуляторы сроков схватывания, твердения и других свойств. В качестве минеральных добавок перспективно использование промышленных отходов.

Экономичность производства смешанных вяжущих в значительной мере определяется технологичностью применяемых добавок. Для разработки высококачественных бетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками целесообразно использование модифицированных вяжущих с добавкой отходов обогащения, которая приобретает в результате активации высокую реакционную способность.

Известно [5, с. 10], что отходы обогащения полиметаллических руд, в минеральном отношении представляя добавку комплексного состава, увеличивают общее количество новообразований гидратированных мономинералов – силикатов.

Поэтому, с целью исследования влияние комплексной минеральной добавки, состоящей из микрокремнезёма и отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината на процессы гидратации и структуру цементной системы, и бетона выбран основной минерал цементного клинкера трехкальциевый силикат.

#### 4.1 Влияние комплексной минеральной добавки на процессы гидратации цементного камня

Для детального исследования влияния комплексной минеральной добавки, состоящей из микрокремнезёма и отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината на процессы гидратации и структурообразования разработанного вяжущего выбран клинкерный мономинерал – алит.

В исследованиях использован синтезированный клинкерный мономинерал  $C_3S$  с удельной поверхностью  $380 \text{ м}^2/\text{кг}$  и плотностью  $3200 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

Как показывают рентгенографические анализы (рисунок 10), фазовый состав полученного  $C_3S$  без добавки в возрасте 7 суток нормального твердения состоит в основном из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d = 0,493; 0,310; 0,262; 0,192; 0,179; 0,149 \text{ нм}$ ),  $\gamma$ -гидрата  $C_2S$  ( $d = 0,303; 0,276; 0,246; 0,235; 0,189; 0,179; 0,163; 0,154 \text{ нм}$ ), тоберморитоподобного гидросиликата  $CSH_2$  ( $d = 0,281; 0,183; 0,167 \text{ нм}$ ) и негидратированного минерала  $C_3S$  ( $d = 0,277; 0,267; 0,244; 0,198; 0,192; 0,176; 0,163; 0,149 \text{ нм}$ ).

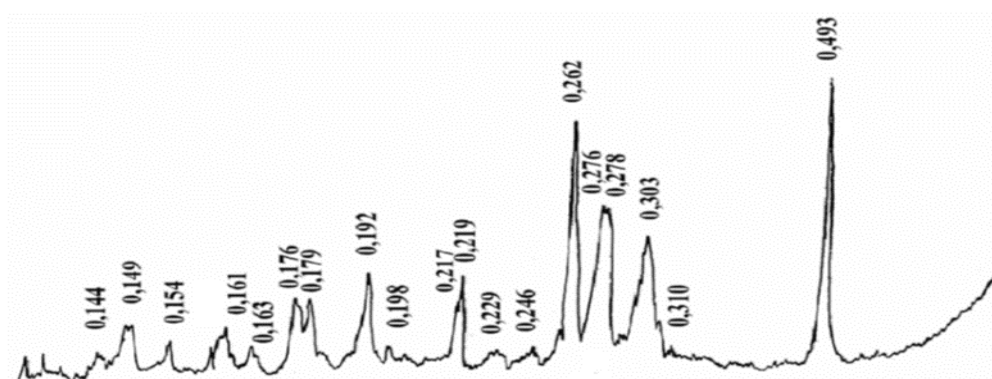


Рисунок 10 – Рентгенограмма синтезированного модельного минерала алита  $C_3S$  в возрасте 7 суток нормального твердения

Известно [89, с. 3-260], на рентгенограммах чистого гидроксида кальция интенсивность линии плоскости (0001) с  $d = 0,490$  нм составляет 70-80 % от интенсивности линии плоскости (0011) с  $d = 0,262$  нм, что объясняется преимущественным образованием крупных кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

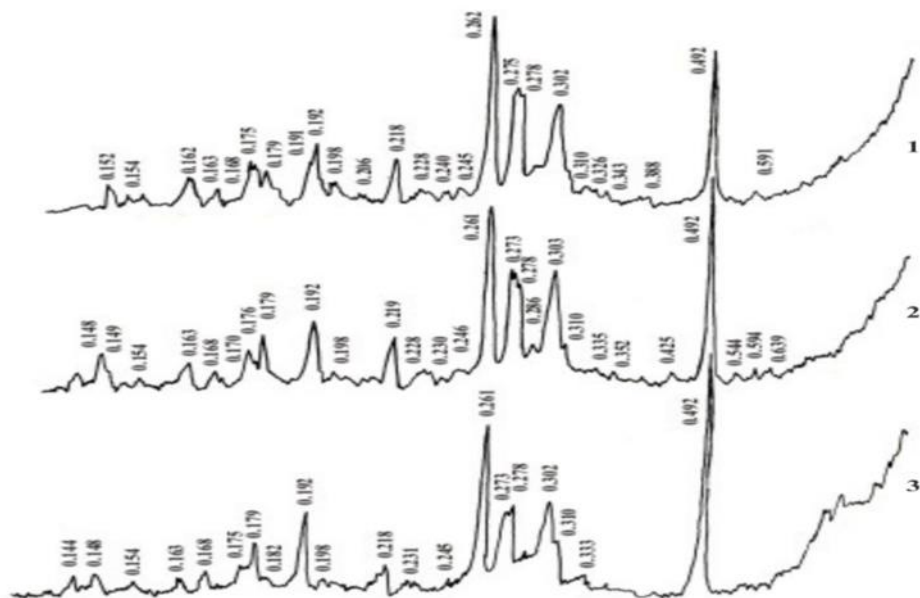


Рисунок 11 – Рентгенограммы  $\text{C}_3\text{S}$  в возрасте 28 суток нормального твердения: без добавки (1), с добавкой 20% отходов обогащения Балхашского ГОК (2) и 20% отходов обогащения Балхашского ГОК и микрокремнезёма

В соответствии с рисунком 11, однако на рентгенограмме  $\text{C}_3\text{S}$ , гидратированного в течение 28 сут, интенсивность линии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $d = 0,492$  нм выше, чем линии с  $d = 0,262$  нм.

При дальнейшей гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  интенсивность линии  $d = 0,262$  нм возрастает, и после 28 сут твердения на рентгенограммах наблюдается выравнивание интенсивности этих линий. Это показывает образование более мелких и преимущественно ориентированных вторичных кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Из рисунка 12 видно, что при этом кроме  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\gamma$ -гидрата  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{CSH}_2$  образуется также  $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_2$  ( $d = 0,64$ ;  $0,424$ ;  $0,354$ ;  $0,335$ ;  $0,229$ ;  $0,212$  нм).

В 28-ми суточном возрасте количество негидратированного  $\text{C}_3\text{S}$  значительно уменьшается, что сопровождается повышением степени гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  через, 3,7 и 28 суток соответственно на 50,5; 60,0 и 68,0% (рисунок 12).

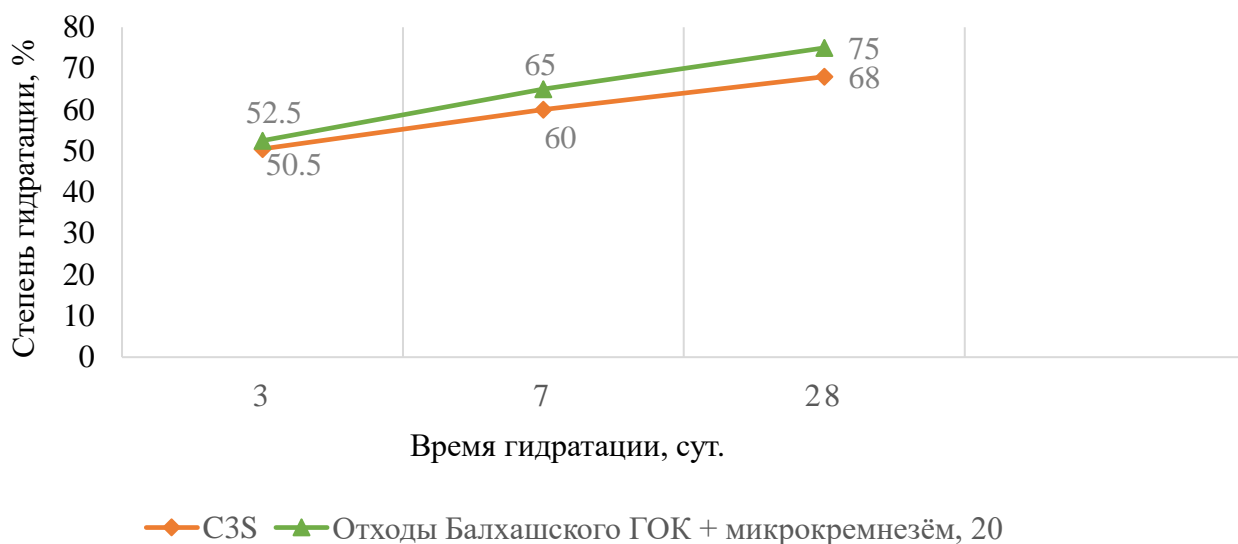


Рисунок 12 – Влияние комплексной минеральной добавки на степень гидратации камня *C3S*

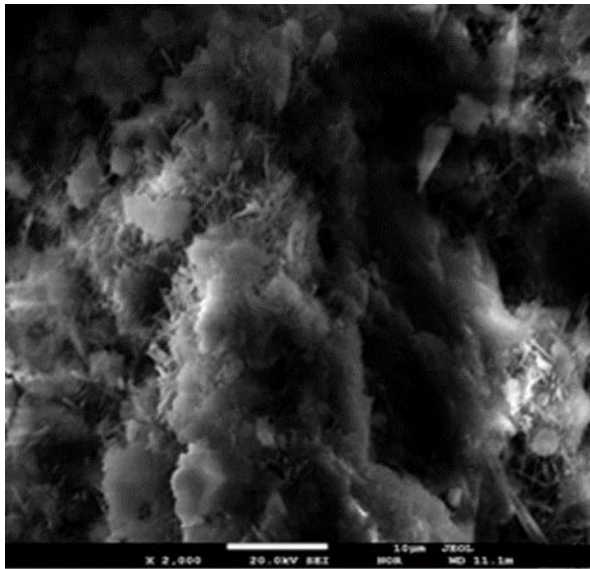
С целью выявления причин изменений параметров кристаллообразования *C3S* с минеральными добавками по данным РФА было проведено исследование микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии.

В 7 сут возрасте твердения на поверхности камня *C3S* с комплексной добавкой при увеличении 1000-2500 раз на электронном микроскопе наблюдаются беспорядочно распределенные участки с зернистой или глобулярной структурой, гладкие участки и области с различным рилефом. Причём области с различным рельефом поверхности не являются изолированными элементами структуры. Встречаются также сферические поры размером 500-1000 нм. В этих порах в 7 сут возрасте твердения наблюдаются кристаллы портландита с выраженной спайностью (рисунок 13а).

Как показывают электронно-микроскопические исследования, вторичные кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в основном кристаллизуются в порах камня. Причём с увеличением продолжительности твердения наблюдается интенсивный рост габитуса кристаллов (рисунок 13б).

При оптимальной дозировке комплексной минеральной добавки (отходы обогащения Балхашского ГОК и микрокремнезём) степень гидратации камня через 3, 7 и 28 сут составляет соответственно 52,5; 65,0 и 75,0% (таблица 25).

При оптимальной дозировке отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината (20% от массы *C3S*) степень гидратации камня через 3, 7 и 28 сут составляет соответственно 54, 61,5 и 67,0% (таблица 26).



а



б

а – образование начальных кристаллов; б – слоистых пакетов портландита, X 2000

Рисунок 13 – Микрофотографии камня C3S с комплексной минеральной добавкой в возрасте твердения 7 сут (а) и 28 сут (б)

Активация отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината микрокремнезёмом значительно повышает степень гидратации камня C3S.

Таблица 26 – Влияние комплексной минеральной добавки на степень гидратации камня C3S

Добавка, в %	Степень гидратации, через сутки в %		
	3	7	28
C3S	50,5	60,0	68,0
Отходы Балхашского ГОК, 20	54,0	61,5	67,0
Отходы Балхашского ГОК + микрокремнезём, 20	52,5	65,0	75,0

Выделение большого количества тепла и повышенная скорость реакции при выделении  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (портландита), его доминирующее положение среди продуктов гидратации, склонность роста его кристаллов во времени, как правило, отрицательно сказывается на прочностных характеристиках и других свойствах минерала C3S.

Отрицательно влияет на свойства C3S также интенсивность процесса протонизации ионов  $\text{O}^{2-}$ , протекающая по схеме  $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ . Предотвратить это отрицательное явление и уменьшить чрезмерную скорость этой реакции можно путем введения в экранированную решетку CaO, в её тетраэдрические пустоты мелких, сильно поляризующих ионов  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. [146, с. 163-166]. Эти ионы входят не только в структуру  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , но могут внедряться, как показывают ядерные гаммарезонансные исследования (эффект Мессбауэра), и в состав гидросиликатов кальция. С этим обстоятельством в большей мере связано

введение различных минеральных добавок в состав минералов и цементных клинкеров [200].

Согласно исследованиям [201, 202], анализ интенсивности линий дает возможность определять структуру кристаллов переменного состава, где матричная структура имеет различные позиции, пригодные для размещения примесных элементов.

Отсюда можно, полагать, что изменение интенсивности линий  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вызвано образованием  $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$  в результате изоморфизма внутри портландитовой основы отдельных тетраэдров  $(\text{OH})^4$  на дискретных  $[\text{SiO}_2]^{4-}$ .

Исследовано влияние комплексной минеральной добавки состоящего из 60% отходов обогащения Балхашского ГОК и 40% микрокремнезёма на активность  $\text{C}_3\text{S}$ .

Активация отходов обогащения Балхашского ГОК с микрокремнезём в 7-суточном возрасте твердения повышает скорость гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  до 5%, что способствует повышению прочности в начальных сроках твердения на 21% (таблица 27).

Первоначальный каркас цементного камня, возникший во время схватывания, влияет в значительной степени на дальнейшую структуру продуктов гидратации, в особенности на трещиностойкость и на кинетику нарастания прочности [203]. Следовательно, существует определенная зависимость между степенью гидратации и прочностью цементного камня.

Таблица 27 – Влияние добавок на активность  $\text{C}_3\text{S}$

Вид добавки, %	Предел прочности при сжатии (МПа), через суток				
	7	28	90	180	360
Без добавки	21,0	40,5	47,0	48,0	49,5
Отходы Балхашского ГОК + микрокремнезём, 20	25,5	45,0	47,5	53,0	55,0

Согласно работам [181, с. 56-63], на термограммах камня  $\text{C}_3\text{S}$  в условиях нормального твердения присутствуют следующие основные эндотермические эффекты:

- при 120-200°C – происходит удаление адсорбционной воды из гелеобразных гидратов и кристаллогидратной (химической связанной) воды из гидросульфоалюминатов кальция;

- при 420-580°C – результат процесса дегидратации портландита;

- при 740 до 820°C – показывает диссоциацию примесей  $\text{CaCO}_3$ .

В наших исследованиях, на термограммах камня  $\text{C}_3\text{S}$  с комплексной модифицирующей добавкой в начальные сроки твердения (3 и 7 сут) появляется следующие эндоэффекты (рисунок 14):

- при 180-190°C – показывает присутствия гидросульфоалюминатов кальция;

- при 460-480°C – характерно для аморфного портландита;

- при 540-550°C – подтверждает дегидратации кристаллов портландита;

– при 800-820°C – происходит диссоциация примесей  $\text{CaCO}_3$ .

Результаты термогравиметрического анализа показывает, что в аморфном виде находятся 30-56% портландита от их общего количества.

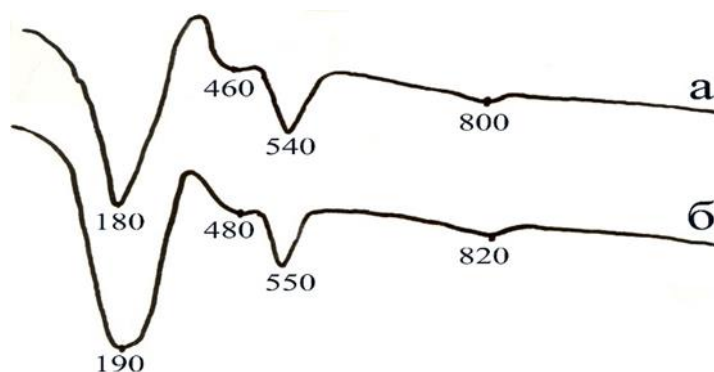
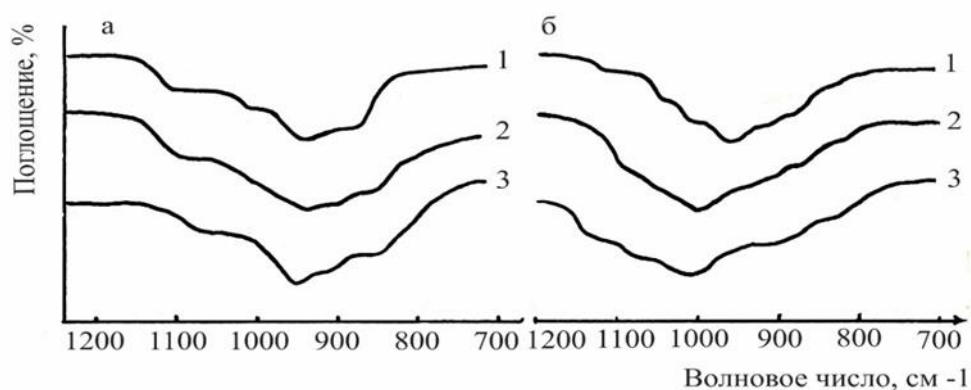


Рисунок 14 – Термограммы  $\text{C3S}$  с 20% комплексной модифицирующей добавкой, твердеющей в течение 3(а) и 7(б) сут

Известно, что портландит быстрее связывается с кремнеземом в активном аморфном виде, чем в кристаллическом. Образование аморфного портландита приводит к ускорению твердения  $\text{C3S}$  в начальные сроки твердения и это подтверждается результатами ИК-спектрального анализа (рисунок 15).



1, 2 и 3 – соответственно через 3, 7 и 28 сут твердения

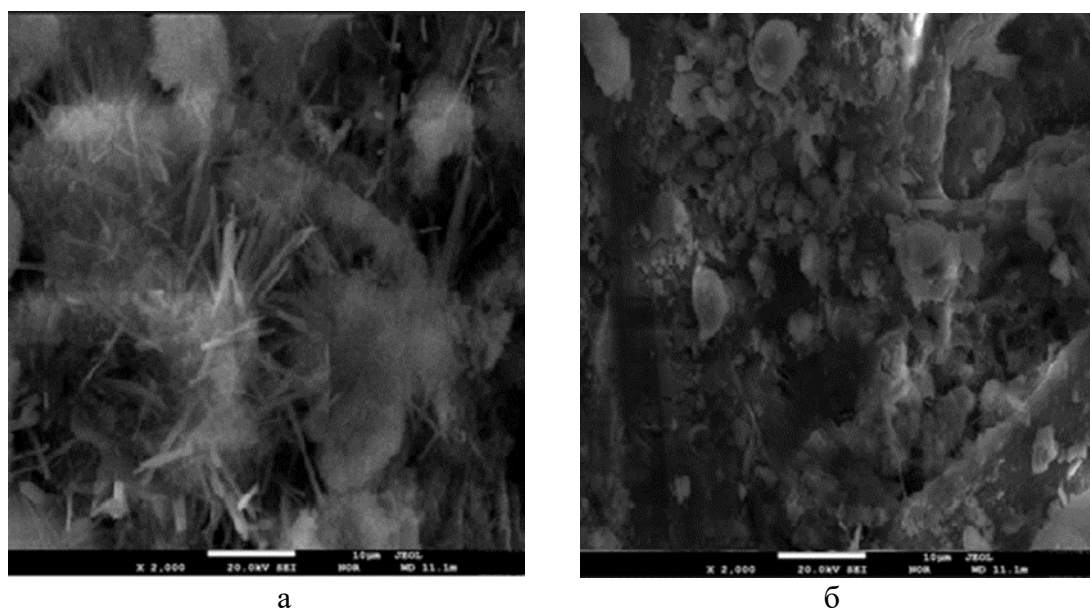
Рисунок 15 – ИК – спектры поглощения камня  $\text{C3S}$  с комплексной модифицирующей добавкой (б) и без нее (а)

ИК – спектры поглощения показывают, что в процессе твердения в камне  $\text{C3S}$  с комплексной добавкой и без нее в основном происходят те же изменения (широкие спектры поглощения в области 840-1150  $\text{cm}^{-1}$ ). Однако при введении комплексной минеральной добавки (отходы Балхашского ГОК + микрокремнезём) в количестве 20%, после 3 сут твердения наблюдается смещение полосы при 940  $\text{cm}^{-1}$ , к отметке 960  $\text{cm}^{-1}$ , а к 7 сут - к 1010  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о высокой начальной скорости гидратации.



С увеличением срока твердение (до 7 сут) комплексная минеральная добавка существенно не изменяет активность  $C3S$ . В этом возрасте твердения на поверхности камня  $C3S$  с комплексной минеральной добавкой при увеличении 2000 раз на электронном микроскопе встречается беспорядочно распределенные участки с зернистой или глобулярной структурой. Причём эти участки с различным рельефом поверхности не является изолированными от общей структуры камня  $C3S$  (рисунок 16а).

В возрасте 14 сут твердения на изломах камня  $C3S$  с комплексной минеральной добавкой наблюдается плотная мелкоглобулярная структура геля. Плотный гель окаймляет непрореагировавшие зерна  $C3S$ , образуя матрицу композиционного материала (рисунок 16б).



а – микроструктура камня  $C3S$  с комплексной минеральной добавкой в 7 сут; б – 14 сут (б) возрасте твердения; а и б  $\times 2000$

#### Рисунок 16 – Образование кристаллов $CSH$ (1) и прорастания с гелеобразной массой

С увеличением срока твердения до 360 сут в электронном микроскопе удалось различить лишь признаки присутствия в структуре пластинчатых агрегатов, погруженных в аморфный материал (рисунок 17). При этом наблюдались отдельные квадратные и шарообразные частицы диаметром 900 и 1500 нм. Основной объект занят массой без определенной морфологии.

С увеличением срока твердения камень  $C3S$  с комплексной добавкой уплотняется кристаллами вторичного портландита, а также взаимным прорастанием геля  $CSH$  с кристаллами  $CH$ , что и создает условия для получения структуры с наиболее плотной упаковкой. В результате этого процесса  $C3S$  с комплексной добавкой в 90 сут возрасте по прочности равняется  $C3S$  без добавки, а в 180 сут возрасте твердения обгоняет его на 10%.



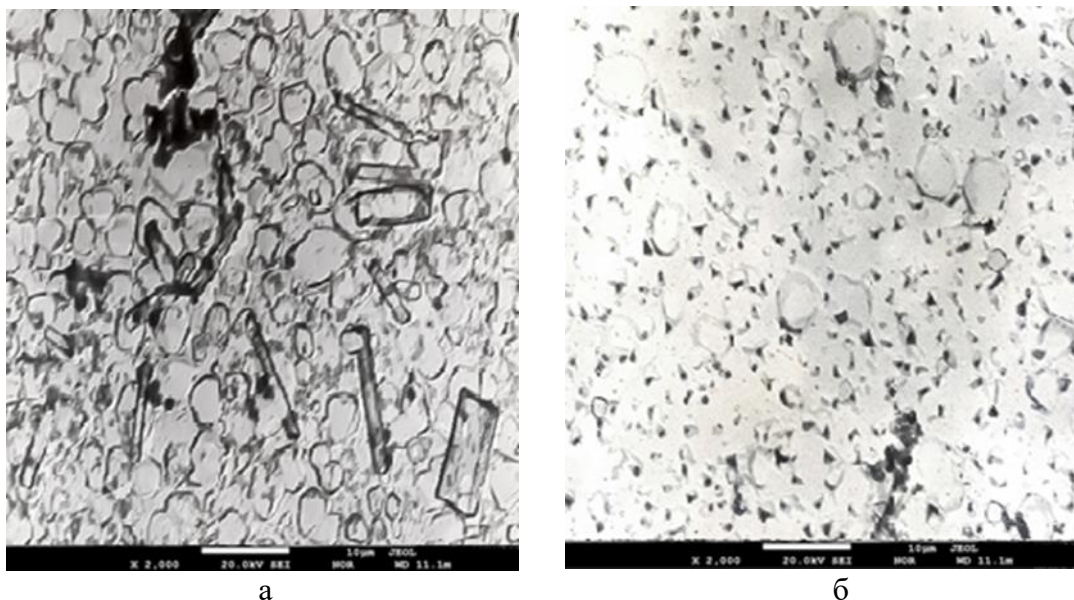


Рисунок 17 – Микроструктура камня *C3S* с комплексной минеральной добавкой в 360 сут возрасте твердения с кратностью  $\times 23000$  (а) и  $\times 32000$  (б)

Дериватографический анализ камня *C3S* с комплексной минеральной добавкой показывает (таблица 28), повышение прочности камня *C3S* и степени гидратации с увеличением срока твердения, сопровождаемое увеличением химически связанной воды.

Таблица 28 – Дериватографический анализ камня *C3S* с комплексной минеральной добавкой

Возраст твердения, сут	Эндоэффект, °С				Потеря массы при эффектах, %				
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	Σ
28	200	390	530	830	5,6	2,1	4,4	5,4	17,5
90	210	400	520	835	7,1	2,3	4,1	7,0	20,5
180	190	410	525	830	8,5	2,5	3,6	9,1	23,7
360	200	420	540	830	8,8	2,9	3,5	9,6	24,8

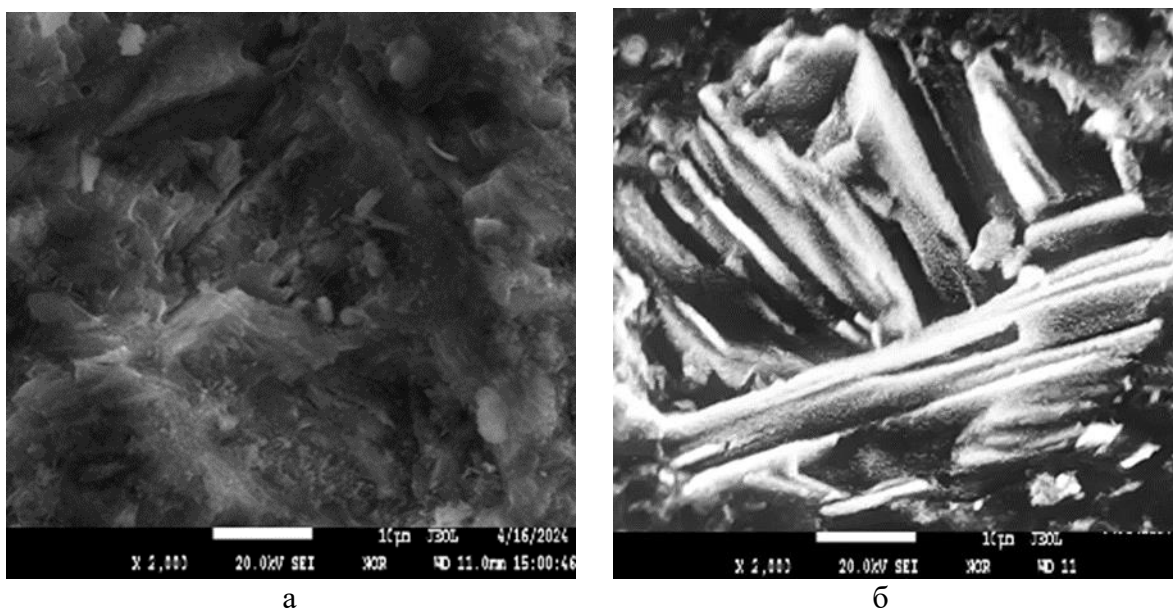
Эти данные согласуются с результатами исследований [149, р. 10302], где добавка в состав портландцемента отходов обогащения Балхашского ГОК способствует повышению количества химически связанной воды. При этом кривые ДТГ и результаты потери влаги при нагревании цементного камня с добавкой свидетельствуют о тесной корреляции с температурой нагрева.

С увеличением срока твердения до 360 сут в электронном микроскопе удалось различить лишь признаки присутствия в структуре пластинчатых агрегатов, погруженных в аморфный материал (рисунок 18).

В цементном камне с комплексной добавкой наблюдаются кристаллы правильной формы и кристаллы, имеющие форму чечевицы с размером 40-50 нм. Морфология и генезис кристаллов показывают, что они кристаллизованы при низком пресыщении жидкой фазы.

Множество похожих кристаллов в цементном камне с комплексной добавкой свидетельствуют об аналогичных условиях их кристаллизации, т.е. весьма близких градиентах концентраций в жидкой среде.

Дифференциально-термические исследования показывают, что с увеличением срока твердения (до 360 сут) увеличивается количество гидросиликата типа  $CSH(I)$  (эндотермический эффект при  $830^{\circ}C$  с потерей массы и совпадающий с ним экзотермический эффект при  $845^{\circ}C$ ). Кристаллы  $CSH(I)$  растут преимущественно в волокнистой форме (рисунок 18).



а – образование волокнистых форм  $CSH(I)$ ; б – прорастания  $CSH(I)$  и  $\gamma$ -гидрата  $C2S$  с гелеобразной массой,  $\times 2000$ .

Рисунок 18 – Микроструктура камня  $C3S$  с комплексной минеральной добавкой в 7 (а) и 28-суточных (б) возрастах твердения

Появление и повышение количества гидросиликата кальция  $CSH(I)$  пропорционально возрасту твердения, сопровождается уменьшением количества  $Ca(OH)_2$ . Это показывает, что неустойчивый портландит, выделяющийся при гидратации  $C3S$ , взаимодействует с  $SiO_2$  комплексной добавки, и образует устойчивый гидросиликат типа  $CSH$ .

Уменьшение количества портландита выделяющийся при гидратации  $C3S$  при введении кварцсодержащих отходов обогащения цветной металлургии ранее было отмечено исследованиях, проведенных в КазГАСА [43, с. 28-29; 44, с. 165-166; 45, с. 26-29]. По данным этих исследований установлено, что добавка в состав клинкерного мономинерала  $C3S$  20% отходов Белогорской обогатительной фабрики уменьшает количество  $Ca(OH)_2$  до 27% в 28-суточном возрасте твердения.

Пуццолановая активность комплексной минеральной добавки состоящего из 60% отходов обогащения Балхашского ГОК и 40% микрокремнезёма составляет 48 мг/г. Введение в состав отходов обогащения Балхашского ГОК

40% микрокремнезёма повышает пуццолановую активность комплексной добавки в 2 раза.

Нанодисперсная удельная поверхность (до 1500 м<sup>2</sup>/кг) в сочетании с аморфизованной структурой частиц кремнезёма и наличие примесей карбида кремния придаёт материалу высокую реакционную способность [144, с. 17-26].

Влияние комплексной добавки, содержащего 40% микрокремнезёма на количество Ca(OH)<sub>2</sub> в камне С3S приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Влияние комплексной добавки на количество Ca(OH)<sub>2</sub> в камне С3S

Вид добавки, %	Количество Ca(OH) <sub>2</sub> , в % возрасте, сут.:				
	3	7	28	180	360
Без добавки	12,0	14,0	20,5	22,5	24,5
Отходы Балхашского ГОК + микрокремнезём, 20	11,5	12,0	14,5	15,0	15,5

В соответствии с таблицей 29, экспериментальные данные показывают, что комплексная модифицирующая добавка в 28-суточном возрасте твердения уменьшает количество портландита на 6,0%. С увеличением срока твердения камня С3S с комплексной модифицирующей добавкой до 360 сут уменьшение содержания Ca(OH)<sub>2</sub> составляет 9,0%.

В работе показано [204], что включение в состав модифицирующей добавки микрокремнезема и отхода Балхашской ГОК за счет их высокой пуццоланической активности позволяет снизить на 1,2-3,29% содержание портландита в цементном камне в возрасте 28 сут нормального твердения по сравнению с контрольным составом.

Известно [205], что уменьшение количества Ca(OH)<sub>2</sub> в цементном камне, будет способствовать повышению коррозионной стойкости бетона при эксплуатации в агрессивных средах.

#### 4.2 Влияние комплексной минеральной добавки на теплоту гидратации цемента и процессы твердения бетона

Структура бетонной смеси постоянно изменяется после приготовления и фиксируется в процессе ее схватывания. Первоначальная структура бетона постепенно уплотняется за счёт новообразований цемента в процессе его гидратации и, соответственно, возрастает прочность бетона.

С момента объединения первичных частиц начинается формирование сначала коагуляционной, а затем и кристаллизационной структуры цементного камня. Образование первичной нанодисперсной системы при гидратации цемента подтверждается и характером термокинетической зависимости.

Первый, наиболее интенсивный максимум тепловыделения обусловлен уменьшением поверхностной энергии твердой фазы и выделением теплоты смачивания. Свой вклад в это тепловыделение вносят процессы гидролиза  $3CaO \cdot SiO_2$ , гидратации других минералов и образования ионов гидроксония по схеме:  $H_2O + H^+ \rightarrow (H_3O)^+ + 770 \text{ кДж/г} \cdot \text{ион}$ .

Длительность этого тепловыделения зависит от массы смачиваемой навески цемента и составляет примерно 1 ч, что сопоставимо с длительностью начальных сроков схватывания цемента [156, с. 12-15].

Качество первоначальной структуры имеет большое значение для получения плотной и прочной структуры затвердевшего бетона. Если первоначальная структура цементного теста имеет много дефектов и недостатков, то никаким последующим твердением эти дефекты невозможно исправить. Поэтому для высокопрочных бетонов необходимо чтобы первоначальная структура была достаточно плотной, тонкозернистой с максимальным насыщением твёрдой фазой и отсутствием заметных дефектов [136, р. 292-298].

Таким образом, в технологии бетонов с комплексной добавкой необходимо выполнять условия, обеспечивающие получение надлежащей структуры бетона и, соответственно, его высокой марки. К ним в первую очередь, можно отнести следующее [136, р. 292-298]:

- применение высокопрочных цемента и заполнителей; особенно эффективно применение композиционных вяжущих веществ;
- предельно низкое водоцементное отношение, обеспечивающее высокую первоначальную плотность структуры;
- применение суперпластификаторов и комплексных добавок, способствующих повышению плотности бетона и управлению его структурообразованием;
- введение наноразмерных элементов для улучшения межфазового взаимодействия и упрочнения контактной зоны;
- созданием наиболее благоприятных условий твердения бетона.

В композиционных вяжущих веществах модификаторы, например, суперпластификаторы, и активные минеральные компоненты вводят, как правило, непосредственно при помоле вяжущего. В результате бетонная смесь может довольно хорошо укладываться при предельно низких водоцементных отношениях ( $V/C - 0,2$ ) в то время, как для обычной доброкачественной бетонной смеси минимальные  $V/C$  отношения составляют приблизительно 0,4, а для бетонной смеси с суперпластификатором 0,3 [140, р. 93-102].

Следует особо отметить, что применение низких водоцементных отношений обеспечивает быстрый рост прочности высокопрочных бетонов в раннем возрасте. Уже через 8-10 часов прочность может достигать 10-20 МПа, с достаточно высоким расходом цемента, а через сутки – 30-100 МПа [137, р. 680]. При этом такие бетоны характеризуются повышенным выделением тепла вследствие быстрой гидратации цемента в раннем возрасте [142, с. 122-123].

Тепловыделение различных видов цемента колеблется в больших пределах в зависимости от их минерального состава и тонкости помола. Наличие в их составе повышенного количества  $C3S$  и особенно  $C3A$  предопределяет интенсивное тепловыделение при твердении таких цемента, преимущественно в первые сроки, вследствие быстрого взаимодействия указанных минералов с

водой. Цементы, характеризующиеся повышенным содержанием  $C4AF$  и больше всего  $\beta - C2S$ , отличаются пониженным тепловыделением. Уменьшать тепловыделение можно также, вводя в портландцемент активные минеральные добавки, в частности, тонкомолотые доменные гранулированные шлаки [168, с. 215-240].

Автор работы [151, с. 89-91] считает, что из всех сопровождающих твердение цементных систем свойств, наиболее достоверными, непосредственно описывающими начальную стадию процесса гидратации, являются кинетика структурной (пластической) прочности и тепловыделение.

Поэтому, для детального исследования процесса твердения и структурообразования модифицированного бетона контролировалась температура железобетонных конструкций.

Первая конструкция изготовлена из бетонной смеси В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,6% суперпластификатора MasterRheobuild 1000 К, а для второй конструкции использовали модифицированное вяжущее МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305. Схема расположения термометров в железобетонных конструкциях показана на рисунке 19.

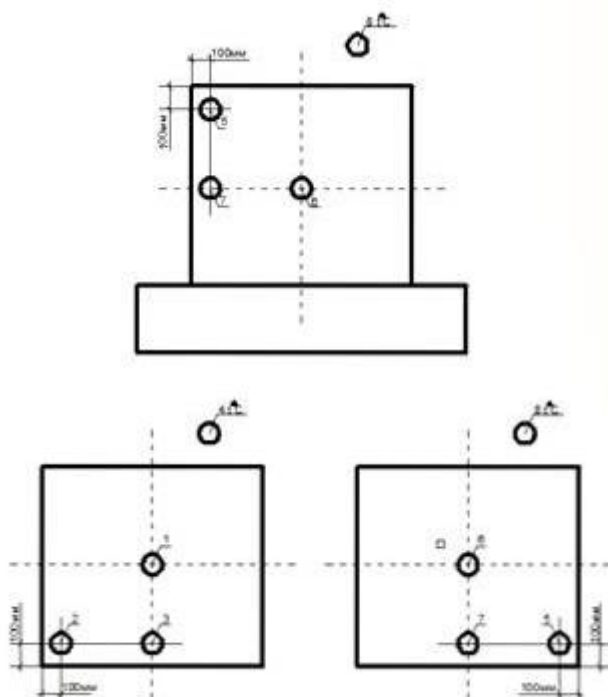


Рисунок 19 – Схема расположения термометров в железобетонных конструкциях

Из рисунка 20 видно, что на первом и втором фундаментах установлены соответственно термометры №1 и 6 по центру, термометры №2, 3 и 7 и 5 установлены по краю опалубки в разных уровнях. Термометры №4 и 8 установлены для контроля наружной температуры или температуры воздуха.

Результаты измерения температуры бетона по времени показаны в таблице 30.

Для исключения влияния внешней температуры среды, после заливки бетона, фундаменты полностью покрыли теплоизоляционным материалом.

Запись температуры бетона производилась непрерывно микропроцессорным прибором ТМ 5103.

Анализ результатов изменения температуры бетона в составе конструкций показывает, что через 4 час после заливки температура бетона поднимается и составляет 33,6–37,3°C (таблица 30). Такой сравнительно медленный подъем температуры объясняется закономерным процессом гидратации цемента, который условно можно разделить в три стадии [168, с. 253-260].

Таблица 30 – Изменение теплоты гидратации бетона во времени

Время твердения, час : мин	№ термометра							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	конструкция №1				конструкция №2			
1:00	29,9	30,5	30,3	25,3	31,1	30,0	30,3	25,4
4:00	37,3	36,3	35,8	25,8	34,0	33,6	34,7	25,5
4:30	40,1	39,5	39,2	26,5	35,2	35,3	36,0	26,1
5:00	40,7	40,3	40,3	26,6	37,1	37,9	37,9	26,5
5:30	40,9	39,3	40,8	26,9	39,0	40,5	40,1	26,6
6:00	42,9	41,9	43,8	27,3	42,5	43,2	43,1	27,1
6:30	45,5	44,1	46,6	27,4	43,6	46,1	45,7	27,5
7:00	48,7	46,5	49,9	26,6	46,0	49,2	48,6	26,6
7:30	51,8	48,7	52,7	26,4	47,9	51,9	51,3	26,3
22:30	76,2	47,1	69,1	26,8	60,3	77,8	68,7	26,9
23:00	76,1	47,2	69,0	26,3	60,4	77,9	68,7	26,5
23:30	76,2	47,4	68,9	25,9	60,5	78,0	68,8	25,7
24:00	76,2	47,7	68,8	20,8	60,7	78,2	68,8	20,6
26:30	76,1	47,9	68,6	21,5	60,7	79,8	68,7	21,5
27:00	76,1	48,0	68,4	21,4	60,7	79,6	68,7	21,6
28:00	75,1	49,3	67,5	24,9	60,2	78,8	68,3	23,9
30:30	75,0	49,4	67,4	27,9	60,2	78,8	68,2	27,5
32:00	74,8	49,5	67,2	27,7	60,0	78,6	68,2	27,5
34:30	74,6	49,6	67,1	26,4	59,7	78,4	68,1	26,8
35:00	74,3	49,3	66,9	26,2	59,5	78,2	68,1	26,4
35:30	74,1	49,1	66,6	24,7	59,4	78,1	68,2	25,0
36:00	73,9	49,0	66,4	24,7	59,1	77,8	68,1	24,9

В первой стадии при смешивании цемента с водой в процессе гидролиза трёхкальциевого силиката выделяется гидроксид кальция, образуя пересыщенный раствор [168, с. 310-318]. В этом пересыщенном растворе находятся ионы сульфата, гидроксида и щелочей, а также небольшое количество кремнезема, глинозема и железа.

Высокая концентрация ионов кальция и сульфат-ионов наблюдается непродолжительное время сразу после перемешивания цемента водой, так как в

течение нескольких минут из раствора начинают осаждаться первые новообразования – гидроксид кальция и этtringит.

Комплексные добавки значительно изменяет скорость зарождения и образования гидратов. В исследованиях показано [170, р. 1-17], что через 3 мин после смешивания, вяжущего с водой, появляются первые игольчатые кристаллические новообразования, указывающие на интенсификацию процесса гидратации. При увеличении в 2000 раз можно наблюдать микропоры размерами 2-3 мкм.

Приблизительно через час после смешивания цемента с водой наступает вторая стадия гидратации, для которой характерно образование очень мелких гидросиликатов кальция [171, р. 5478-5486]. Вследствие того, что в реакции принимают участие лишь поверхностные слои зерен цемента, размер зерен цемента уменьшается незначительно. Вновь образующиеся гидратные фазы, получившие название цементного геля, характеризуются очень тонкой гранулометрией.

Первичные гидраты, образующиеся на поверхности цементных зёрен, снижает процесс гидратации клинкерных минералов. При этом из кристаллических образований наблюдаются лишь тонкие гексагональные пластинки  $Ca(OH)_2$ , игольчатые и призматические кристаллы  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$  и гидроалюминатов кальция  $C_4AH_{13}$ . Кристаллы гидросиликатов кальция составляют массу, называемую тоберморитовым гелем (отношение  $CaO/SiO_2 \leq 1,5$ ) и наряду с первичными кристаллогидратами малопроницаемую тонкую пленку вокруг зёрен вяжущего [1, с. 3-400].

Новообразования в первую очередь появляются на поверхности цементных зерен и образуют гидратную оболочку [172, р. 1-45]. С увеличением количества новообразований и плотности их упаковки не гидратированных клинкерных минералов, пограничный слой становится малопроницаемым для воды, этот процесс или «скрытый период» продолжается примерно 2–5 часов после приготовления бетонной смеси [193, с. 10-12].

Исследования показали [151, с. 89-91], что толщина гидратной (экранный) оболочки постоянна и неизменна вне зависимости от температурно-влажностных условий и сроков твердения, находится в пределах от 1000 до 1500 нм. При этом кажущееся противоречие относительно стабильности толщины гидратной пленки, наряду с повышающейся со временем степенью гидратации цемента, легко решается, принимая во внимание наличие остаточных поверхностно-активных зон, являющихся резервом предстоящих гидратационных явлений.

Вторую стадию замедленной гидратации принято называть «скрытым или индукционным периодом» гидратации цемента.

Таким образом, наличие индукционного периода с малым тепловыделением объясняется образованием на клинкерных частичках гидратной оболочки, которые почти прекращают доступ воды к не прореагировавшим внутренним зонам зерен вяжущего.



При этом, наличие насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и других соединений в образовавшемся геле и не гидратированных клинкерных минералов создают условия для диффузионного притока воды из меж зернового пространства с пониженной концентрацией раствора [197, р. 13-25]. Но наличие насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и других соединений в образовавшемся геле и у не прореагировавшей поверхности цементных частичек создает условия для диффузионного притока воды из меж зернового пространства с пониженной концентрацией раствора.

Вследствие этого в гидратных оболочках постепенно нарастает осмотическое давление, приводящее при определенных значениях к их разрыву. При этом возникает возможность прямого доступа воды к обнажившимся свежим поверхностям и ее реакции с цементом. Этот момент является концом индукционного периода малой активности и началом третьего периода со всевозрастающим тепловыделением [197, р. 13-25].

Вследствие этого процесса в гелеобразных оболочках постепенно нарастает осмотическое давление, приводящее при определенных значениях к их разрыву. При этом возникает возможность прямого доступа воды к обнажившимся свежим поверхностям и ее реакции с цементом. Этот момент является концом индукционного периода малой активности и началом третьего периода с интенсивным тепловыделением [174, с. 917-921].

Исследования [11, с. 139-141] подтверждают возможность разрыва гидратных оболочек, возникающих на поверхности цементных зерен и предполагает, что явление разрыва оболочек на отдельных частичках способствует их перемещению в межзерновое пространство, которое благодаря этому процессу заполняется цементирующими новообразованиями.

Скорость тепловыделения и образования частичек новой твердой фазы при гидратации вяжущих веществ оказывает большое влияние и на формирование связанной структуры с образованием «затвердевшего камня». Например, образование гидроксида кальция из оксида обычно идет очень быстро с выделением нового вещества. Теоретически они способны увеличить его температуру на  $878:1,17=750\text{ }^\circ\text{C}$  (здесь  $1,17\text{ Дж/г}\cdot^\circ\text{C}$  - теплоемкость гидрата) [75, р. 209-225].

Далее наступает третья стадия процесса гидратации. В первой конструкции, изготовленной из бетонной смеси В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,6% суперпластификатора MasterRheobuild 1000 К, этот период начинается через 4 час. 30 мин., при этом температура составляет  $39,2\text{-}40,1\text{ }^\circ\text{C}$ .

Во второй конструкции, где использовали модифицированное вяжущее МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305, третья стадия процесса гидратации наступает через 5 час 30 мин. При этом температура бетона составляет  $39,0\text{-}40,5\text{ }^\circ\text{C}$ . Повышение температуры бетона свидетельствует о начале кристаллизации гидроксида кальция из жидкой фазы [6, с. 140-144].

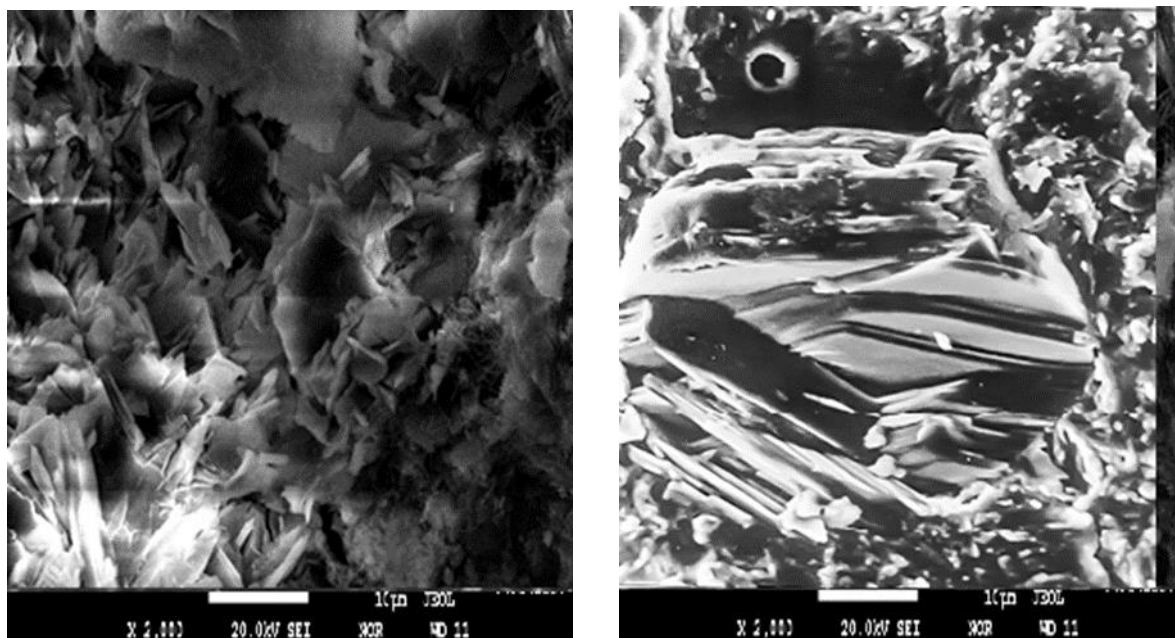
Образование кристаллов портландита на цементном камне МВ-Д20 показаны на рисунок 20.



Процесс кристаллизации гидроксида кальция из жидкой фазы протекает очень интенсивно. Поскольку на этом этапе количество гидратных фаз относительно мало (рисунок 20а), то в пространстве между частицами цемента происходит свободный рост тонких пластинок гидроксида кальция и гидросиликатов кальция и этtringита в виде длинных волокон, которые образуются практически одновременно [199, р. 1080-1084].

В 1 суточном возрасте твердения в порах встречаются шестигранные призматические кристаллы портландита (рисунок 20а), что свидетельствует о сильной начальной пересыщенности жидкой фазы ионами  $Ca^{2+}$ .

Дальнейшая перекристаллизация и рост гексагональных кристаллов портландита подчиняются законам коллективного роста и протекают метасоматический, а в 28-суточном возрасте образуются уже целые портландитовые блоки (рисунок 20б).



а

б

Микроструктура цементного камня в возрасте: а – 1 сутки твердения; б – 28 суток твердения; увеличение, крат  $\times 2500$

Рисунок 20 – Образование кристаллов портландита на цементном камне МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305

В процессе интенсивной гидратации клинкерных минералов  $C_3A$ ,  $C_4AF$  и  $C_3S$  через 22 час. 30 мин. термометры №1 и 3 (конструкция 1) соответственно, показали достижение максимальной температуры 76,2 и 69,1°C. Сохранение достигнутой максимальной температуры бетона можно наблюдать от 4 до 9 часов в зависимости от места установки термометров.

Полученные данные подтверждают, что третья стадия процесса гидратации наступает через 5 час. 30 мин. и продолжается до 27 час.

Через 27-30 час. во всех исследованных нами точках бетонных конструкций наблюдалось равномерное и медленное понижение температуры.

#### Выводы по четвертому разделу

1. Установлено, что при введении в бетон комплексной минеральной добавки из микрокремнезёма и отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината в камне *C3S* кроме  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\gamma$ -гидрата *C2S* и *CSH*<sub>2</sub> образуется также  $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_2$  ( $d = 0,639; 0,425; 0,352; 0,335; 0,230; 0,219$  нм).

2. На рентгенограмме *C3S*, гидратированного в течение 7 суток, интенсивность линии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $d = 0,492$  нм выше, чем линии с  $d = 0,262$  нм, однако, после 28 суток твердения наблюдается выравнивание интенсивности этих линий. Это может свидетельствовать об образовании более мелких и преимущественно ориентированных вторичных кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

3. Выявлено, что активация отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината микрокремнезёмом значительно повышает степень гидратации камня *C3S*, которая через 3, 7 и 28 суток нормального твердения составляет, соответственно, 52,5; 65,0 и 75,0% по сравнению с исходным образцом, в котором степень гидратации составляет, соответственно: 50,5; 60; и 68%.

4. Активация отходов обогащения Балхашского ГОК с микрокремнезём в 7-суточном возрасте твердения повышает скорость гидратации *C3S* до 5%, что способствует повышению прочности в начальных сроках твердения на 21%. Установлено, что повышение прочности камня *C3S* и степени гидратации с увеличением срока твердения сопровождается ростом химически связанной воды.

5. ИК – спектры поглощения показывают, что при введении комплексной минеральной добавки (отходы Балхашского ГОК + микрокремнезём) в количестве 20%, после 3 суток твердения наблюдается смещение полосы при  $940 \text{ см}^{-1}$ , к отметке  $960 \text{ см}^{-1}$ , а к 7 суткам к  $1010 \text{ см}^{-1}$  и этот процесс свидетельствует о высокой начальной скорости гидратации.

5. Выявлено, что неустойчивый портландит, выделяющийся при гидратации *C3S*, взаимодействует с  $\text{SiO}_2$  комплексной добавки, и образует устойчивый гидросиликат типа *CSH*.

Комплексная добавка в 28-суточном возрасте твердения уменьшает количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на 6,0%. С увеличением срока твердения камня *C3S* с комплексной добавкой до 360 сут уменьшение содержания портландита составляет 9,0%. 6. Электронно-микроскопические исследования показали, что в начальных возрастах твердения в порах встречаются шестигранные призматические кристаллы портландита, свидетельствующие о сильной начальной пересыщенности жидкой фазы ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . Дальнейшая перекристаллизация и рост гексагональных кристаллов портландита подчиняются законам коллективного роста и протекают метасоматически.

7. Исследования влияние комплексной минеральной добавки, состоящей из микрокремнезёма и отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного

комбината на процессы гидратации и структурообразования трехкальцевого силиката показали, что существует определенная зависимость между степенью гидратации и прочностью цементного камня.

8. Установлено, что третья стадия гидратации (интенсивный период твердения бетона) с выделением большого количества теплоты гидратации в первой из изготовленных конструкций из бетонной смеси В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,6% суперпластификатора MasterRheobuild 1000 К, этот период начинается через 4 часа 30 минут, при этом температура составляет 39,2-40,1°C.

На второй из конструкций, где использовали модифицированное вяжущее МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305, третья стадия процесса гидратации наступает через 5 часов 30 минут. При этом температура бетона составляет 39,0-40,5°C. Повышение температуры бетона свидетельствует о начале кристаллизации гидроксида кальция из жидкой фазы.

9. Установлено, что в тяжелом бетоне В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 максимальная температура гидратации составляет 79,8°C и достигается через 26 часов 30 минут после заливки; сохранение максимальной температуры в пределах 78,1-79,8°C продолжается в течение 9 часов.

10. Исследованные комплексные добавки, изменяя скорость гидратации и время достижения максимальной температуры, определяют периоды формирования гидратов цементного камня, что позволяет рассматривать их влияния как фактор направленного воздействия на процессы структурообразования и твердения тяжелого бетона.

## 5 Строительно-эксплуатационные характеристики бетона с модифицированным вяжущим МВ-Д20

Важнейшие задачи науки в области строительства: облегчение железобетонных конструкций, ускорение и удешевление технологических процессов, в частности, отказ от термообработки изделий, повышение долговечности бетонов могут быть решены только приданием специальных свойств к вяжущим веществам. Путь к решению этой проблемы лежит через расширение номенклатуры комплексных минеральных добавок.

В качестве минеральных добавок для вяжущих и бетонов используются природные и техногенные вещества в дисперсном состоянии, нерастворимые в воде и характеризующиеся крупностью зерен менее 0,16 мм. Несмотря на различную эффективность, минеральные добавки имеют близкий качественный химический состав (оксиды кремния, алюминия, железа и другие). Различия заключаются в их минералогическом составе, соотношении компонентов и степени дисперсности, обуславливающих преобладающий механизм их действия в цементных системах [206].

Активность комплексных минеральных добавок, то есть способность связывать гидроксида кальция в присутствии воды при обычных температурах, обусловлена содержанием в них веществ, находящихся в химически активной форме [145, с. 36-37]. Характер и интенсивность взаимодействия минеральной добавки с известью зависит от количества в ней тех или иных химически активных веществ.

В цементной промышленности широко применяют природные пуццолановые добавки – трепел, опоки, диатомит, активные вулканические породы, глины, обожженные при 600-700°C, а также активные золы и другие материалы. Их введение в состав цемента качественно не меняет характер взаимодействия клинкерных минералов с водой, однако скорость гидролиза и гидратации возрастает.

Происходит взаимодействие пуццолановых добавок с выделяющейся при гидратации цемента известью с образованием при обычной температуре соединений группы CSH(I), причем в зависимости от концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе значение C/S может колебаться в пределах 0,8-1,5 [146, с. 163-166].

Экономичность производства смешанных вяжущих в значительной мере определяется технологичностью применяемых добавок. С этой точки зрения представляет интерес использование зол ТЭС, шлаков цветной и черной металлургии, фосфорных шлаков, известково-карбонатных отходов, отходов обогащения полиметаллических руд и других техногенных продуктов.

В зависимости от свойств минеральной добавки возможно получение многокомпонентных вяжущих для бетонов со специальными свойствами: быстротвердеющих, высокопрочных, сульфатостойких и других при значительной экономии цементной составляющей.

Эффективность действия суперпластификаторов в дисперсных системах может быть увеличена за счет различной процедуры их введения или сочетанием их с тонкомолотыми минеральными наполнителями различной химической природы [140, р. 93-102].

Повышение реологической активности связано с избирательной адсорбцией молекул СП на частицах минерального порошка, что может существенно повысить диспергирующее воздействие их на основную цементную систему.

Этот вопрос недостаточно исследован в цементных композициях, хотя в производственной практике аномальные реологические явления часто проявляются. Исходя из этого, необходимо выявить указанные аномалии и произвести научно обоснованный выбор реологический сочетаемого с СП дисперсного наполнителя.

По мнению авторов [142, с. 122-123], минеральные микронаполнители, вводимые в состав бетона, способствуют упрочнению структуры и продуктов гидратационного твердения портландцемента. Это приводит к изменению поровой структуры бетона и повышению их важнейших свойств: механической прочности и морозостойкости.

Критериями, определяющими активность минеральных наполнителей, являются: высокая химическая стойкость в воде, в агрессивных средах; высокая механическая прочность.

В последние два десятилетия исследования в этом направлении касались оптимальной дисперсности наполнителей, степени наполнения клинкерных цементов, необходимого химико-минералогического состава наполнителей, оптимизации процедуры раздельного помола с последующим смешиванием цемента с наполнителем, использования интенсивных раздельных технологий для получения малодефектной структуры цементного камня из композиционного вяжущего [142, с. 122-123; 143 р. 42-50; 144, с. 17-26; 145, с. 36-37].

Учитывая, что стоимость высокоэффективных дисперсных наполнителей может быть в несколько раз выше стоимости цемента, то для решения экономического аспекта проблемы становится более важным поиск более дешевых наполнителей.

Ранее сформулированные научные принципы и практические рекомендации по предельному наполнению цементов и экономии его не могут быть реализованы в технологии высокопрочного бетона, твердеющего в нормальных условиях в силу необходимости решения иных задач, которые заключаются в следующем [146, с. 163-166; 147, р. 71-75; 148, с. 6-7]:

- обеспечение быстрых темпов набора прочности в начальных сроках твердения и высокой требуемой прочности бетона;
- выбор наполнителей с хорошей сочетаемостью с суперпластификаторами для максимального использования их реологического действия;
- достижение более высокой дисперсности наполнителя, чем у цемента для обеспечения высокой реакционной способности с продуктами гидратации цемента и создания дополнительных центров кристаллизации;
- получение низкой пористости и высокой плотности бетона.

#### 5.1 Физико-механические характеристики тяжёлого бетона классов по прочности В25 и В35 на модифицированном вяжущем МВ-Д20

Проведенные нами исследования показали [128, р. 27-28; 144, с. 17-26; 145, с. 36-37; 149, р. 10302], что активация отходов обогащения Балхашского ГОК микрокремнезёмом, увеличивая химический потенциал микрочастиц, существенно повышает химическую активность комплексной добавки, существенным образом определяющий прочностные показатели бетона.

Определение прочностных показателей бетона В35 с суперпластификатором MasterGlenium 305 показал (раздел 3), что при неизменном В/Ц в первые сутки наблюдается некоторое замедление набора прочности при сжатии. Однако, уже к третьим суткам отставание нивелируется, а в 7-суточном возрасте имеет прирост прочности.

Физико-механические свойства тяжёлого бетона класса В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 приведены в таблице 31.

Таблица 31 – Физико-механические свойства тяжёлого бетона класса В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20

Класс бетона	Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте твердения, сут						
			После тво	При естественном твердении					
			1	1	3	7	28	90	360
В 25	2430	4,5	27,9	16	20	25,0	34,5	35,6	36,3
В 35	2440	4,4	34,5	22	27	32,0	49,8	50,1	51,4

Одним из важных показателей, определяющих качество вяжущих веществ, является его активность и кинетика нарастания прочности с увеличением срока твердения или в процессе эксплуатации бетонных и железобетонных изделий.

Кинетика нарастания прочности тяжёлого бетона В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1% СП MasterGlenium 305 приведена на рисунке 21. Из рисунка 21 видно, что бетоны класса В25 и В35 в 28 суточном возрасте твердения соответственно набирают чуть выше 5-10% от требуемой прочности.

Разработанные составы бетона класса В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 в 28-суточном возрасте твердения набирают нормативную требуемую прочность. В начальных сроках твердения (7 сут) бетоны класса В25 и В35 соответственно набирают 76,4 и 69,8% требуемой нормативной прочности.

На основании полученных результатов исследований механизм процесса гидратаций и твердения тяжёлого бетона В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1% СП MasterGlenium 305 можно разделить на две стадии:

- стадия интенсивной гидратации от 4,5 часов приготовления бетонной смеси до 7 суток твердения. При этом происходит гидратация клинкерных минералов, пуццолановая активация минеральной добавки и образования стабильных гидратов;

- стадия замедленной гидратации от 7 суток до года. В этом периоде происходит нивелирования деструктивных процессов за счёт пуццолановых реакций (таблица 32).

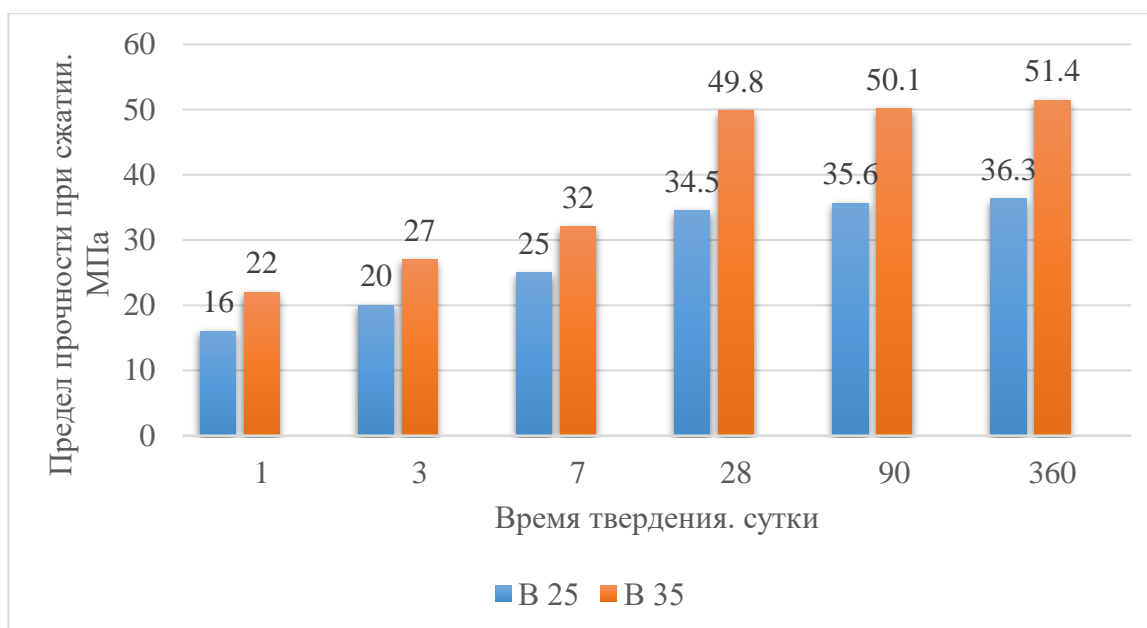


Рисунок 21 – Кинетика нарастания прочности тяжёлого бетона, на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1% СП MasterGlenium 305

Таблица 32 – Спектры рентгеновской флуоресценции и химический состав цементного камня с МВ-Д20 в возрасте 28 суток

Спектр	Концентрация обнаруженных элементов, % по массе										Итог
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	
C1	-	59.16	1.78	-	2.00	36.86	-	0.20	-	-	100.0
C2	-	51.26	5.02	0.62	10.0	28.62	0.40	1.32	9.90	1.68	100.0
C3	3.49	65.32	-	0.29	5.79	22.66	-	1.46	-	0.53	100.0
C4	4.62	33.79	-	0.48	3.56	7.89	0.26	0.99	0.39	4.24	100.0
C5	0.00	53.51	-	0.89	13.1	22.02	0.25	7.17	-	2.19	100.0
C7	-	20.72	-	-	1.89	66.87	-	3.37	2.54	4.61	100.0
C8	4.13	69.03	-	-	6.30	16.53	-	4.01	-	-	100.0
C9	5.25	20.72	-	-	5.97	24.83	-	1.82	0.36	1.19	100.0
Макс.	5.25	69.03	5.02	0.89	13.1	66.87	0.40	7.17	9.90	4.24	
Мин.	3.44	20.72	1.78	0.29	1.89	7.89	0.25	0.20	0.36	0.53	

Ранее установлено (раздел 3), что при использовании модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305, третья стадия процесса гидратации (период интенсивного твердения) наступает через 5 час 30 мин.

Анализ скорости набора прочности показал (рисунок 21), что при неизменном В/Ц в первые сутки наблюдается некоторое замедление набора прочности при сжатии. Однако, уже к третьим суткам отставание нивелируется, а в 7-бетон классы В25 и В35 соответственно набирают более 70% требуемой нормативной прочности.

Известно [194, с. 318-325], что при использовании портландцемента с минеральной добавкой замедляется рост прочности в первые 7 дней при сохранении проектной прочности. При этом, если для цемента без добавки 7-

суточная прочность составляет 0,65-0,75 прочности 28-суточной, для портландцемента с 20% доменного шлака снижается до 0,55-0,65, с 35 % доменного шлака – до 0,5-0,6.

Авторами установлено [195, с. 74], что введение в состав портландцемента в качестве активированных дисперсных наполнителей цеолитсодержащей кремнистой породы и волластонита приводит к повышению его прочностных свойств. При этом, в 28-суточном возрасте твердения предел прочности при сжатии повышается на 21-42% и при изгибе на 11-16%.

Имеется некоторое критическое содержание минеральной добавки, выше которого активность вяжущего вещества начинает снижаться, хотя марка цемента и цена остаются неизменными. Это критическое содержание для каждой минеральной добавки с учетом ее особенностей зависит от химико-минералогического составе цементного клинкера и добавки, тонкости помола и условия твердения [168, с. 296-301].

Исследования показали [142, с. 122-123], что эффективность действия веществ, составляющих минеральных микронаполнителей, определяется близостью их удельной энтальпии образования, удельной энтропии к аналогичным характеристикам вяжущих веществ.

Активность минеральной добавки и ее влияние на механическую прочность в составе портландцемента необходимо рассматривать и оценивать по отдельности, т.к. значения этих показателей могут быть противоречивы. Обжиг добавок, имеющих низкую активность по поглощению  $\text{CaO}$  из известкового раствора, повышает гидравлическую активность цемента. И наоборот, минеральные добавки, обладающие высокой степенью взаимодействия с  $\text{CaO}$ , после активации могут снижать механическую прочность цементных образцов [154, с. 52-54].

При введении в состав композиционных цементных материалов минеральных наполнителей наблюдаются четко выраженные максимальные значения прочности, соответствующие оптимальному количеству добавок. При увеличении дисперсности минерального микронаполнителя оптимальное количество его уменьшается.

Основываясь на вышеприведенные выводы и результаты сравнительного анализа гидравлической активности цементов, перспективными минеральными добавками, способными в значительном количестве сократить долю клинкера в составе портландцемента без снижения механической прочности, необходимо определить экспериментально.

Физико-химические исследования проведенные в период стажировки в Санкт-Петербургском государственном архитектурно-строительном университете показали, что использование комплексной минеральной добавки значительно сокращает количество портландита (рисунок 22).



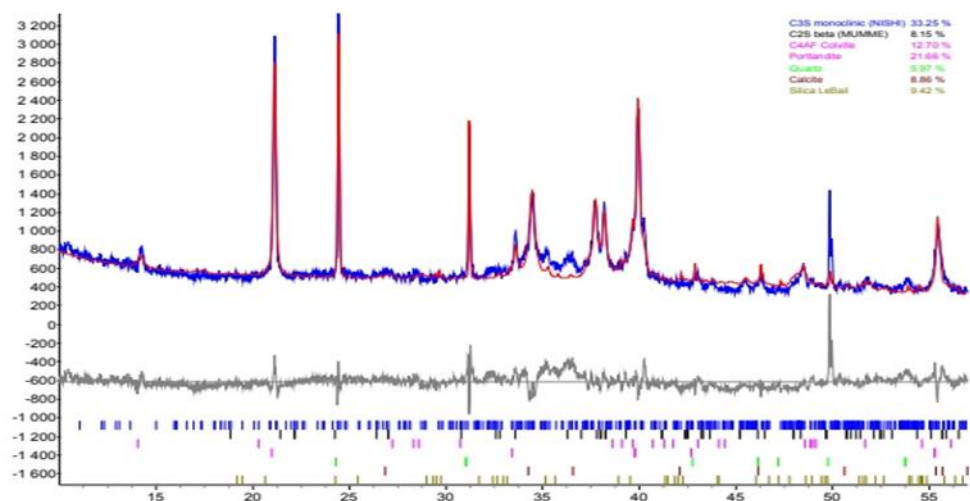


Рисунок 22 – Рентгенографический анализ тяжелого бетона В35 на основе модифицированного вяжущего с 20% комплексной добавкой в 14 суточном возрасте твердения

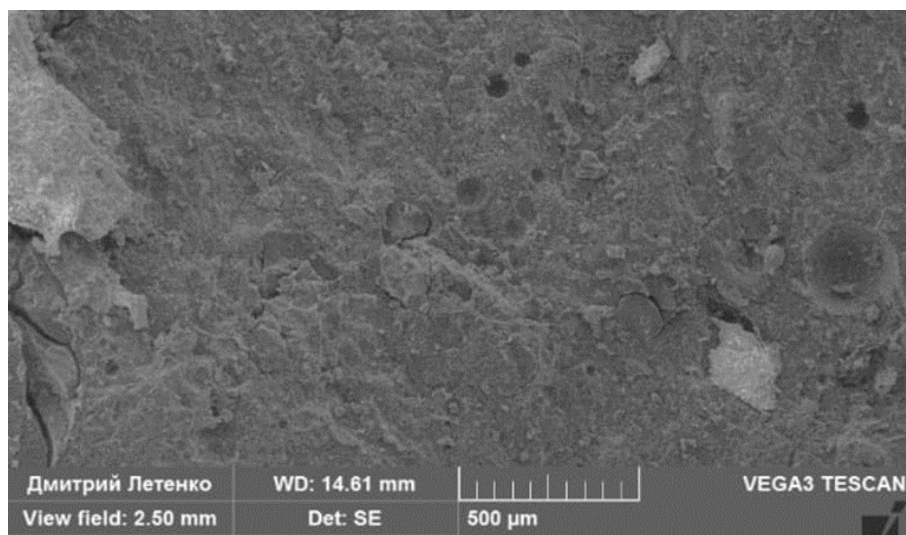
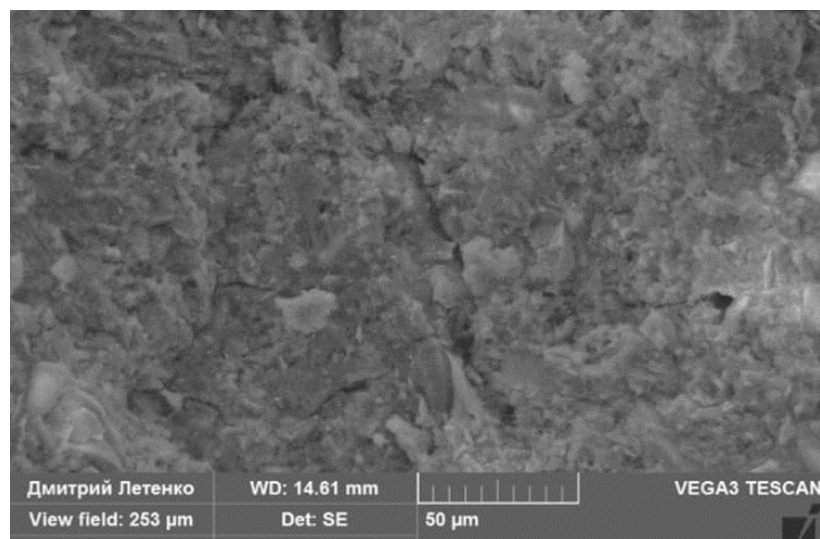


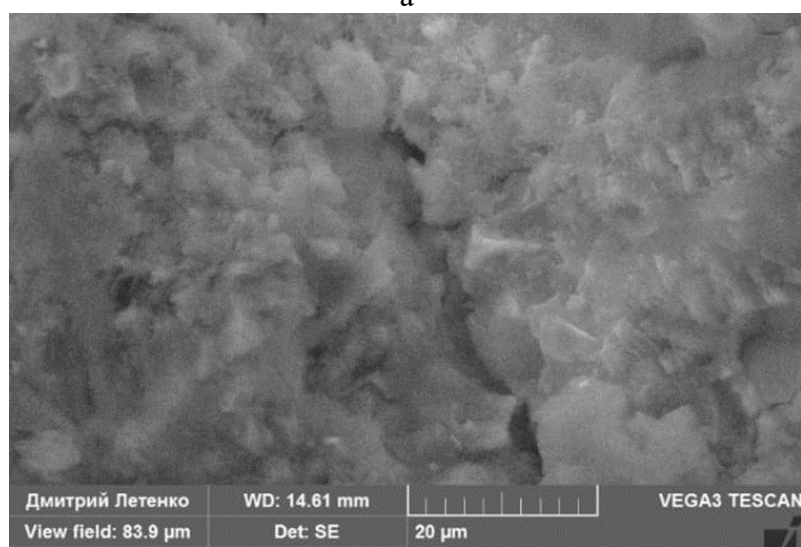
Рисунок 23 – Микроструктура тяжелого бетона В 35 на основе модифицированного вяжущего с 20 % комплексной минеральной добавкой в 28 суточном возрасте твердения, увеличение до 500 мкм.

На рисунках 23, 24, 25 приведены растровые изображения – морфология и текстура продуктов гидратации с различными увеличениями. Масштабный фактор на рисунке 23 составляет 500 мкм и на рисунке 24, изображение а, составляет 50 мкм, для изображения б – 20 мкм.

На рисунке 24, при увеличении от 50 мкм до 20 мкм, хорошо видно процессы заполнения усадочных трещин новообразованиями. Можно полагать, что происходит нивелирования деструктивных процессов за счёт пуццолановых реакций.



а



б

а – усадочная трещина, увеличение до 50 мкм; б – заполнение трещин гидросиликатами, увеличение до 20 мкм

Рисунок 24 – Микроструктура тяжелого бетона В35 на основе модифицированного вяжущего с 20% комплексной добавкой в 14 суточном возрасте твердения

В процессе твердения, портландит связывается с активным кремнеземом комплексной минеральной добавки. Если портландит находится в аморфной форме пуццолановая реакция проходит быстрее [149, р. 10302]. В микроструктуре тяжелого бетона В35 на основе модифицированного вяжущего с 20% комплексной добавкой в 14 суточном возрасте твердения, при увеличении до 20 мкм наблюдается наиболее типичная форма гидросиликатов кальция, представляющего собой очень тонкие листы толщиной, равной толщине основного слоя (рисунок 24б, 25). Эти гидратные листы легко слипаются, образуя рыхлые складчатые агрегаты размером 2-10 мкм.

При увеличении до 50 мкм наблюдается также заполнение макропоры гидратами в форме сотовых микропор (рисунок 25). По нашему мнению, данная

структура образовалась в процессе превращения макропор в микропоры и является результатом действия воздухововлекающей добавки MasterAir 200.

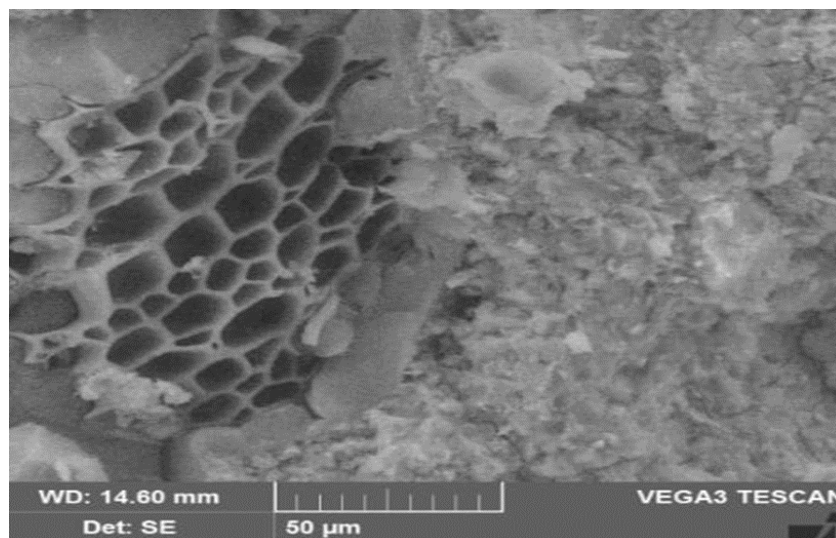


Рисунок 25 – Микроструктура тяжелого бетона В 35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 в возрасте 28 суток, увеличение до 50 МКМ

Таким образом, разработанные составы тяжелых бетонов класса В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 по скорости набора прочности относятся к быстротвердеющим бетонам.

В соответствии с СП 28.13330. 2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» бетоны по показателям проницаемости разделены на бетоны нормальной, пониженной и особо низкой проницаемости. В зависимости от степени агрессивности среды проницаемость бетона характеризуют прямыми показателями (маркой бетона по водонепроницаемости, коэффициентом фильтрации, диффузионной проницаемостью газа) и косвенными показателями (водопоглощением бетона и водоцементным отношением), которые должны использовать при подборе состава бетона.

Степень агрессивного воздействия на бетонные и железобетонные конструкции определяется: для жидких сред – наличием и концентрацией агрессивных агентов, температурой, напором или скоростью движения жидкости у поверхности; газовых сред – видом и концентрацией газов, растворимостью их в воде, влажностью и температурой среды; твердых сред (соли, аэрозоли, пыли) – дисперсностью, растворимостью в воде, влажностью окружающей среды.

Степень их агрессивного воздействия на бетон определяется в соответствии с требованиями ГОСТ 31384-2017 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования» и СП 28.13330. 2017 «Защита строительных конструкций от коррозии».

Для установления возможности использования модифицированного тяжёлого бетона В35 с применением комплексной минеральной добавки для

строительства объектов с средне- и сильноагрессивной средой исследованы водопоглощение, водонепроницаемость и сульфатостойкость.

Таблица 33 – Водопоглощение тяжёлых бетонов классов В25 и В35

№ кернa	Масса образца-кернa, г			Масса поглощенной воды, в	
	до сушки	после сушки	после насыщение водой в течение 30 мин	г	%
Тяжелый бетон класса В 25					
1	2560	2430	2490	60	4,44
2	2550	2440	2490	50	3,69
3	2540	2420	2480	60	4,46
Среднее значение					4,20
Тяжелый бетон класса В 35					
1	2520	2410	2450	40	2,99
2	2520	2430	2480	50	3,70
3	2520	2430	2480	50	3,70
Среднее значение					3,46

В таблице 33 приведены результаты испытаний на водопоглощение модифицированных тяжёлых бетонов классов В25 и В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305.

Поскольку образцы-керны имеют длину, отличающуюся от 75 мм, для стандартизации объема образцов вводится поправочный коэффициент согласно требованиям ГОСТ 12730.5-2018. При испытании бетонных образцов-кернов диаметром 100 мм, поправочный коэффициент  $K_p=1,8$ , принят в соответствии с требованиями ГОСТ 12730.0-2020 (таблица 34).

Таблица 34 – Поправочный коэффициент  $K_p$

Диаметр образца-кернa, мм	150	130	120	100	80	50
Поправочный коэффициент $K_p$	1,0	1,1	1,4	1,8	2,8	5,5

Результаты испытания на водопоглощение (таблица 33, рисунок 26) показали, что показатель водопоглощения бетона класса В25 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 в пределах – 3,69-4,46%. Среднее значение водопоглощения бетона В25 – 4,20%.



а



б



в



г

а – алмазная сверлильная установка SOLGA SDR 450; б – маркировка образцов-кернов; в – сушка образцов до постоянной массы (низкотемпературная лабораторная электропечь SNOL 58/350); г – взвешивание образцов-керна после сушки до постоянной массы (весы лабораторные MWP-3000H. Сертификат о поверке №ВГ-000000401 от 02.05.2019 г.)

Рисунок 26 – Испытание образцов-кернов для определения водопоглощения модифицированных бетонов классов В25 и В35

Водопоглощение модифицированного тяжёлого бетона В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 составляет – 2,99-3,70%. Показатель среднего значения водопоглощения бетона В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 – 3,46%.

Испытание бетона на водопоглощение очень важно и необходимо, ведь от проверки показателя зависит качество бетонных и железобетонных изделий, так как с понижением показателя водопоглощения повышается прочность и долговечность бетона.

Ускоренным методом определения водонепроницаемости бетона В35 с комплексной модифицирующей добавкой по его воздухопроницаемости проводили согласно ГОСТ 12730.5-2018 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости». Для проведения испытаний использовали:

– прибор «Агама-2РМ» для определения воздухопроницаемости бетона (рисунок 28);

– герметизирующую мастику.

При испытании герметизирующую мастику жгутом диаметром не менее 6 мм укладывали на фланец камеры по его средней линии и соединяли концы. Камеру фланцем устанавливали на нижнюю (по условиям формования) поверхность образца и в полости камеры создали разрежение не менее 0,064 МПа.

Таблица 35 – Водонепроницаемость модифицированного МВ-Д20 тяжёлых бетонов классов В25 и В35 с применением

№ зерна	Сопротивление бетона прониканию воздуха по НД, с/см <sup>3</sup>	Фактическое значение	Марка по водонепроницаемости, W
Тяжелый бетон класса В25			
1	13,8-19,6	18,4	10
2	13,8-19,6	18,6	10
3	13,8-19,6	19,0	10
Тяжелый бетон класса В35			
4	19,7-29,0	25,2	12
5	19,7-29,0	24,4	12
6	19,7-29,0	26,6	12

Результаты испытания на водонепроницаемость (таблица 35) показали, что фактическое значение сопротивления бетона прониканию воздуха к бетону класса В25 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 в пределах – 18,4-19,0 с/см<sup>3</sup>. Марка бетона В25 по водонепроницаемости соответствует W10.

Для изготовления железобетонных конструкций согласно нормативным документам предусмотрена нормируемая проницаемость. Проницаемость бетона характеризуется прямыми показателями (маркой бетона по водонепроницаемости или коэффициентом фильтрации). Косвенные показатели (водопоглощение и водоцементное отношение) являются ориентировочными и дополнительными к прямым [194, с. 185-187].

По нашему мнению, высокая дисперсность микрокремнезема в составе комплексной добавки, обеспечивает высокую пуццолановую реакционную способность с продуктами гидратации цемента и создает дополнительные центры кристаллизации, что способствует низкой пористости и высокой плотности тяжёлого бетона.

Результаты испытания показали, что марка бетона В35 с модифицированным вяжущим по водонепроницаемости – W12, при этом



фактическое значение сопротивления бетона прониканию воздуха к бетону класса В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 колеблется в пределах – 24,4-26,6 с/см<sup>3</sup>.

## 5.2 Определение сульфатостойкости тяжёлых бетонов с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20

Обширные исследования сульфатостойкости цементного бетона В.М. Москвиным и его сотрудников показали, что основные строительные эксплуатационные характеристики тяжелых бетонов на основе портландцемента зависит от его прочности при сжатии, плотности, от количества и характера пор [176, с. 403].

Авторы [178, с. 117-123] выявили прямую зависимость между коэффициентом капиллярного водопоглощения и коррозионной стойкостью образцов, изготовленных на основе сланцевой золы, извести и портландцемента. По их мнению, чем больше водосодержания бетонной смеси, тем менее он стоек к солевой коррозии.

Исследования свойств тяжелого силикатного материала показали, что сульфатостойкость зависит не от плотности, а от внутренней структуры автоклавного бетона [179, с. 344-349]. Авторы [180, с. 16-20] считают, что стойкость тяжелого бетона в агрессивных средах зависит в основном от морфологии цементирующих гидратов, а плотность материала играет второстепенную роль.

Известно [20, с. 15-16], что для устранения коррозии бетона и повышения долговечности бетонных и железобетонных конструкций используются следующие меры:

- выбор сульфатостойкого цемента в зависимости от условий службы конструкций и степени агрессивности среды;
- введение воздухововлекающих, пластифицирующих или гидроизоляционных добавок;
- повышение плотности бетона применением низких В/Ц.

Для того, чтобы описать полностью механизм сульфатостойкости цемента и тяжелого бетона, полученного на его основе, необходимо рассматривать функциональные действия основных минералов, отвечающих за схватывание цемента и твердение бетона: С3S (трёхкальциевый силикат), С2S (двухкальциевый силикат), С3А (трёхкальциевый алюминат) и С4АF (четырёхкальциевый алюмоферрит) [21, с. 9-12; 22, с. 220-223; 23, р. 122483-1-122483-36; 24, с. 28; 25, с. 142-144; 26, с. 42-50]. Трёхкальциевый алюминат (С3А) при взаимодействии с водой, содержащей сульфаты, образует гидросульфалюминат кальция, который в дальнейшем кристаллизуется в структуре затвердевшего бетона. Этот процесс кристаллизации не проходит бесследно. Происходит существенное расширение объёма цементного камня, что приводит к постепенному разрушению бетонной конструкции.

Надо заметить, что это не единственная реакция, которая происходит при воздействии сульфатов. В некоторых случаях, под влиянием сульфатов

происходят процессы, приводящие к образованию гипса, которые тоже сопровождаются расширением объема цементного камня.

Особенно агрессивное воздействие сульфатов на бетонные сооружения наблюдается при попеременном увлажнении и высушивании. Это, как правило, - меняющийся уровень воды. Будь то мостовая опора в реке, сваи, стоящие в воде, или сваи или лента фундамента, тоже отчасти попадающая в подобные условия (меняющийся в зависимости от сезона и погоды уровень грунтовых вод). В таких условиях крайне важна коррозионная стойкость бетона. Все эти внешние условия способствуют процессу кристаллизации «солей», точнее вызывает коррозию бетона III вида и дальнейшему интенсивному разрушению структуры бетона [60, с. 3-220; 61, р. 3-340; 62, р. 497-504; 63, р. 93-98; 64, р. 157-165].

Стальная арматура также сильно подвержена действию сульфатов. Для её защиты, в бетоне иногда применяют специальные добавки (ингибиторы коррозии), увеличивающие коррозионную стойкость арматуры.

Таким образом, сульфатостойкий портландцемент защищён своим минералогическим составом. То есть, для того чтобы  $C_3A$  не вступал в реакцию с сульфатами и не вызывал коррозию бетона, нужно просто ограничить его присутствие в составе цемента. В малых количествах, реакция взаимодействия его с сульфатами даже полезна, так как происходит уплотнение бетона [65, р. 567-576; 66, р. 621-628; 67, с. 3-4].

Поэтому, ГОСТ 22266-2013 «Цементы сульфатостойкие. Технические условия» регламентирует его содержание в составе сульфатостойкого портландцемента  $C_3A$  не более 3,5%. Так же вводятся ограничения на процентный состав трёхкальциевого силиката. ГОСТ регламентирует содержание  $C_3S$  в бездобавочном сульфатостойком цементе – не более 50%. На сульфатостойкий цемент с минеральными добавками, сульфатостойкий шлакопортландцемент и пуццолановый портландцемент эти ограничения по содержанию  $C_3S$  не распространяются.

Широко применяемый в строительстве бетон имеет несколько способов, которые применяются для борьбы и уменьшения разрушительных процессов [70, с. 3-360]. Это как защита материала от воздействий внешней среды, так и введение разного рода добавок, имеющих разные функции. Некоторые из них препятствуют появлению в бетоне трещин, его разрушению и вымыванию. Нередко применяется для сооружений бетон с высокой плотностью, капиллярная структура внутри которого отсутствует.

Разрушение бетона может быть остановлено введением активных минеральных добавок, которые связывают гидроксид кальция в низкоосновные гидросиликаты кальция.

Исследованиями установлено [154, с. 52-54], что введение высокодисперсных минеральных добавок (известняковая мука, зола-унос, микрокремнезем) способствует повышению стойкости мелкозернистого бетона к действию агрессивной среды -1%-ого раствора азотной кислоты. При этом после 28 суток действия агрессивной среды, прочность при сжатии превосходит прочность образцов без добавок на 5-11%.



От коррозии бетон защищает применение белитового цемента, так как этот материал гидроксида кальция выделяет минимально трехкальциевый силикат. Если агрессивная воздействует в малых количествах и испаряется с поверхности бетона сама, гидроксид кальция не будет вымываться из бетона. Он уплотнит его структуру и прекратит фильтрацию, что называется самозалечиванием бетона [191, р. 10710-1-107-10-14].

Если цементный камень повреждается водами, которые содержат соли сернокислые или хлористые, то это происходит вследствие образования продуктов, которые затем с легкостью вымываются из бетона. Случается, что теряются связующие свойства бетона. С этим нужно бороться аналогичным образом, понижая содержание гидроксида кальция в бетоне. К примеру, в 100 раз менее подвержен растворению в воде хлористый кальций, если сравнивать его с гидроксидом кальция [202-206].

Коррозия бетона сульфатного типа характеризуется образованиями в порах бетона, которые в ходе роста разрывают его [207]. Это называется «цементными бациллами». Поэтому цемент, содержание трехкальциевого алюмината, в котором недостаточно, дополнительно должен иметь стойкость к сульфатам. Бетонные сооружения не должны покрываться грибами и бактериями, водорослями речными и морскими, так как все это имеет разрушительное воздействие на них.

Таким образом, понятие «коррозия бетона» определяется как необратимый процесс ухудшения характеристик и свойств строительного материала в результате химического или физико-химического воздействия среды или процессов в самом материале. Поэтому причиной коррозии бетона может служить как воздействие внешней среды, так и факторы, связанные с особенностями химического состава и физического строения самого материала [208].

Защита бетона от коррозии может быть произведена различными способами. Это могут быть улучшения состава смеси бетонной, технологические изменения, включающие в себя этапы приготовления и укладки бетона. Цемент для приготовления бетонной смеси должен содержать активные минеральные добавки определенного типа и соответственный минеральный состав [197, р. 13-25; 198, р. 110-117; 199, р. 1080-1084; 200, р. 19-27; 201, р. 1-6; 202, с. 49-56; 203, с. 130-134; 204, с. 59-61; 205, с. 3-230].

Сульфатостойкость тяжелого бетона класса В25 и В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 определяли по ГОСТ Р 56687-2015 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Метод определения сульфатостойкости бетона».

При изготовлении образцов применяли следующий состав: портландцемент ЦЕМ I 42,5 СС+20% МД и монофракционный песок месторождения «Бейнеу» в соотношении 1:2,75 по массе.

Приготовление и уплотнение бетона в форме выполняли согласно нормативному документу. Водоцементное отношение подбирали таким образом,

чтобы расплыв конуса бетонной смеси при испытании на встряхивающем столике составлял 110 мм.

Из бетонной смеси формовали 15 образцов размерами 25x25x254 мм с реперами (рисунок 27). Образцы в формах закрывали полиэтиленовой пленкой и помещали в среду с относительной влажностью не менее 90% при температуре 21°C на 24 часа.



Рисунок 27 – Контрольные образцы размерами 25x25x254 мм с реперами

Через 24 часа образцы извлекли из форм, тщательно очищали от загрязнения лунки реперов и помещали на 27 сут в ванны с дистиллированной водой при температуре  $(20\pm 3)^\circ\text{C}$ , в горизонтальном положении на подкладки, так чтобы образцы не соприкасались друг с другом.

По истечении срока хранения образцы вынимали из воды и не позднее чем через 30 мин подвергали испытанию. Непосредственно перед испытанием образцы вытирали влажной тканью, взвешивали с погрешностью не более 0,1%.

Образцы, отличающиеся по массе на 5% от среднего значения, а также образцы, имеющие на поверхности раковины, трещины, сколы, отбраковывали. Для испытания выбрали 12 образцов – 6 образцов в растворе сульфата натрия (основные образцы) и 6 образцов в воде (контрольные образцы).

Для проведения испытания приготовили 5%-ный раствор сульфата натрия из расчета 50 г безводной соли сульфата натрия на 950 мл дистиллированной воды.

Испытания образцов выполняли в 5%-ном растворе сульфата натрия и дистиллированной воде при температуре  $(20\pm 3)^\circ\text{C}$ .

После снятия начальных отсчетов по индикатору шесть основных образцов погружали в раствор сульфата натрия, шесть контрольных образцов - в дистиллированную воду.

Образцы помещали в ванны в горизонтальном положении на подкладки таким образом, чтобы расстояние между образцами, образцами и стенками, образцами и дном ванны и от образцов до поверхности раствора сульфата натрия (воды) было не менее 20 мм.

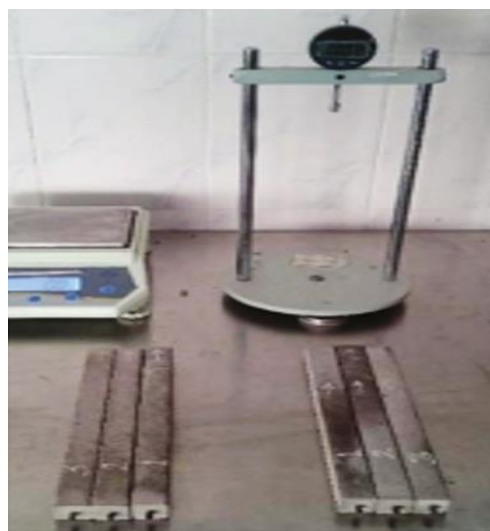
Общая продолжительность испытаний образцов – до 12 мес. Раствор сульфата натрия через 7, 14, 28 сут и далее каждый месяц заменяли новым.

Образец, подготовленный к испытаниям, устанавливали в цифровое устройство для измерения деформации (рисунок 28) всегда в одинаковом положении (верх - низ), поворачивают вокруг оси на один оборот и снимали отсчет по индикатору. Измерение повторяли три раза, отмечая минимальное значение на приборе.

Выполняют штангенциркулем измерение длины образцов без учета длины выступающей части реперов (начальная длина бетонных образцов). Измерение выполняли с точностью  $\pm 0,1$  мм.



а



б

Рисунок 28 – Цифровое устройство измерения деформации 62-L0035/A (а) и взвешивание образцов перед измерением деформации, обусловленные увеличением длины образцов от действия сульфатов (б)

Измерение деформаций производили через 7, 14, 28 суток и далее каждый месяц до 1 года. При этом образцы извлекали из раствора (воды), обтирали влажной тканью, осматривали, фиксируя дефекты (трещины, изгиб образцов) и выполняли измерения, после чего образцы вновь погружали в раствор сульфата натрия и воду.

Согласно требованиям, ГОСТ Р 56687-2015 группу сульфатостойкости бетона определяли по таблице 36.

Таблица 36 – Относительные деформации образцов, обусловленные увеличением длины образцов от действия сульфатов, и группа сульфатостойкости бетона (ГОСТ Р 56687-2015)

Относительная деформация, %	Группа сульфатостойкости	Оценка
$>0,10$ за 6 мес.	I	Не сульфатостойкий
$\leq 0,10$ за 6 мес.	II	Умеренно сульфатостойкий
$\leq 0,10$ за 12 мес.	III	Сульфатостойкий

Результаты испытания показали (таблица 37), что относительная деформация бетона класса В35 на основе сульфатостойкого портландцемента ЦЕМ I 42,5 СС ТОО «Каспий Цемент» в 12-месячном возрасте испытания составляет 0,097%. Бетон класса В35 на основе сульфатостойкого портландцемента ЦЕМ I 42,5 СС относится к группе III – сульфатостойкий.

Таблица 37 – Сульфатостойкость тяжёлых бетонов классов В25 и В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20

Относительная деформация, % через месяц											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Тяжелый бетон класса В 35 на основе ЦЕМ I 42,5 СС (без добавки)											
0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,08	0,09	0,097
Тяжелый бетон класса В 25 на основе МВ-Д20											
0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,08	0,085	0,095
Тяжелый бетон класса В 35 на основе МВ-Д20											
0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,08	0,085

Относительная деформация бетона класса В25 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 в 7 и 14 сутках равно нулю, а 28-суточном возрасте твердения составляет 0,01% и 12-месячном возрасте составляет 0,095%. Бетон относится к группе III – сульфатостойкий.

Относительная деформация бетона класса В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 в 7 и 14 суточных возрасте равно нулю, а 28 суточном возрасте твердения составляет 0,01% в возрасте 12 месяцев – 0,085%.

Тяжелый бетон В35 относится к группе III – сульфатостойкий. При этом применение модифицированного вяжущего МВ-Д20 в составе базового сульфатостойкого портландцемента ЦЕМ I 42,5 СС ТОО «Каспий Цемент» позволяет снизить относительную деформацию бетона класса В35 на 12%.

Таким образом, проведенные испытания показали, что исследуемые бетоны классов В25 и В35 на основе разработанного модифицированного вяжущего МВ-Д20 относятся к группе III – сульфатостойкие, так как относительная деформация образцов в возрасте 12 месяцев ниже нормативного показателя 0,1%.

Полученные результаты исследования показали, что сульфатостойкость бетона может быть повышена путем введения в состав цемента отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината, активизированного микрокремнезёмом. Комплексная модифицированная добавка способна связывать  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в нерастворимые соединения, уменьшая тем самым степень выщелачивания  $\text{CaO}$ . Кроме того, добавки снижают водопоглощение и водонепроницаемость бетона.

## Выводы по пятому разделу

1. Разработаны составы модифицированных бетонов классов В 25 и В 35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20, обеспечивающие в 28-суточном возрасте твердения нормативную прочность. В начальных сроках твердения (7 сут) бетоны классов В25 и В35 соответственно набирают более 70% от требуемой нормативной прочности.

Разработанные составы тяжелых бетонов классов В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 по скорости набора прочности относятся к быстротвердеющим бетонам.

2. Процессы гидратации и твердения тяжёлых бетонов В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1% СП MasterGlenium 305 можно разделить на две стадии:

– стадия интенсивной гидратации от 5,5 часов приготовления бетонной смеси до 7 суток твердения. При этом обеспечиваются гидратация клинкерных минералов, пуццолановая активация минеральной добавки и образование стабильных гидратов;

– стадия замедленной гидратации от 7 суток до года. В этом периоде обеспечивается нивелирование деструктивных процессов за счёт пуццолановых реакций. Исследования, проведенные на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3SEM при увеличении до 20 мкм, показали процессы заполнения усадочных трещин гидратными новообразованиями.

3. Показатель водопоглощения бетона класса В25 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 в пределах – 3,69-4,46%. Среднее значение водопоглощения бетона В25-4,20%.

4. Водопоглощение тяжёлого бетона В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 составляет – 2,99-3,70%. Показатель среднего значения водопоглощения бетона В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 – 3,46%.

5. Фактическое значение сопротивления бетона прониканию воздуха к бетону класса В25 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 в пределах – 18,4-19,0 с/см<sup>3</sup>. Марка бетона В25 по водонепроницаемости соответствует W10.

6. Получен бетон класса В35 с комплексной модифицирующей добавкой по водонепроницаемости – W12, при этом фактическое значение сопротивления бетона прониканию воздуха к бетону класса В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 колеблется в пределах – 24,4-26,6 с/см<sup>3</sup>.

7. Относительная деформация бетона класса В35 на основе сульфатостойкого портландцемента ЦЕМ I 42,5 СС ТОО «Каспий Цемент» и модифицированного вяжущего МВ-Д20 в 12-месячном возрасте испытания составляет 0,097%. Бетон относится к группе III – сульфатостойкий.

8. Выявлено, что относительная деформация бетона класса В25 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 в возрасте 7 и 14 суток составляет 0, а в 28 суточном возрасте твердения - 0,01% и 12-месячном возрасте – 0,095%. Бетон относится к группе III – сульфатостойкий.

9. Определена относительная деформация бетона класса В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 в 7 и 14 суточных возрасте равной нулю, а 28 суточном возрасте твердения составляет 0,01% в возрасте 12 месяцев – 0,085. Тяжелый бетон В35 относится к группе III – сульфатостойкий. При этом применение модифицированного вяжущего МВ-Д20 в составе базового сульфатостойкого портландцемента ЦЕМ I 42,5 СС ТОО «Каспий Цемент» позволяет снизить относительную деформацию бетона класса В35 на 12%.

10. Установлено повышение сульфатостойкости бетона с введением в состав цемента отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината, активизированного микрокремнезёмом. Комплексная минеральная добавка связывает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в нерастворимые соединения, уменьшая степень выщелачивания  $\text{CaO}$ . Кроме того, комплексная минеральная добавка снижает водопоглощение и водонепроницаемость бетона.

### Заключение

На основании проведенных исследований сформулированы следующие основные **выводы**:

1. Анализ литературных источников показал, что в строительном материаловедении накоплены значительные теоретические исследования и практический опыт по использованию тонкодисперсных активных минеральных добавок. Применение тонкодисперсных активных минеральных добавок в производстве бетона и железобетона позволяет:

- уменьшить расслаиваемость бетонной смеси при транспортировании и улучшить ее удобоукладываемость;
- улучшить строительно-эксплуатационные свойства тяжёлого бетона;
- повысить прочность при сжатии;
- значительно повысить долговечность бетонных и железобетонных конструкций. Однако использование отходов горно-обогатительных предприятий Республики Казахстан в качестве минеральных добавок исследованы недостаточно глубоко.

2. Подобран оптимальный состав комплексной минеральной добавки: 60% отходы обогащения Балхашского ГОК+40% микрокремнезем. Установлено, что повышение количества микрокремнезёма более 40% в составе комплексной минеральной добавки способствует увеличению водопотребности смеси. Пуццолановая активность комплексной минеральной добавки 60% отходов обогащения Балхашского ГОК и 40 % микрокремнезёма составляет 48 мг/г. Выявлено, что введение в состав отходов обогащения Балхашского ГОК 40%

микрокремнезёма повышает пуццолановую активность комплексной минеральной добавки в два раза.

3. Оптимальное содержание в составе цемента комплексной минеральной добавки с отходами обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината составляет 20%. При этом, содержание микрокремнезёма в составе бетонной смеси В35 – 32-38 кг/м<sup>3</sup>. Показано, что дальнейшее увеличение количества микрокремнезёма в составе бетона могут вызывать большие усадочные напряжения. Усадочные трещины в бетоне на контакте с заполнителем и в самом цементном камне могут снизить морозостойкость и послужить очагами коррозии бетона.

4. Установлено, что комплексные добавки существенно влияют на процессы структурообразования цементного теста. Введение суперпластификатора «Master Rheobuild 1000 К» ускоряет начало схватывания цементного теста и сокращает период структурообразования. Начало схватывания цементного теста наступает через 110 мин. Период от начала до конца схватывания сокращается на 40 мин, в сравнении с цементным тестом без добавки. Суперпластификатор MasterGlenium 305 очень незначительно влияет на скорость структурообразования в начальный период, так как начало схватывания наступает через 150 минут, но к концу периода схватывания заметно уменьшает скорость структурообразования. В этом случае период от начала до конца схватывания составляет 70 минут, что на 40 минут меньше по сравнению с цементным тестом без добавки. Поэтому, бетон класса В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с суперпластификатором «MasterRheobuid 1000 К» рекомендуется для изготовления бетонных и железобетонных изделий в заводских условиях. Суперпластификатор MasterGlenium 305 рекомендуется для монолитного строительства.

5. Определены следующие оптимальные составы тяжелых бетонов классов В35 и В25 с использованием модифицированного вяжущего МВ-Д20:

– бетон класса В35, кг/м<sup>3</sup>: модифицированное вяжущее - 420 кг/м<sup>3</sup>; щебень фракции 5-10 мм – 480 кг/м<sup>3</sup>; щебень фракции 10-20 мм – 700 кг/м<sup>3</sup>; песок - 650 кг/м<sup>3</sup>; вода-164 кг/м<sup>3</sup>; Master Air 200 - 0,336 кг/м<sup>3</sup>, и MasterGlenium 305 – 4,20 кг/м<sup>3</sup>;

– бетон класса В25, кг/м<sup>3</sup>: модифицированное вяжущее - 380 кг/м<sup>3</sup>; щебень фракции 5-10 мм – 460 кг/м<sup>3</sup>; щебень фракции 10-20 мм – 670 кг/м<sup>3</sup>; песок - 690 кг/м<sup>3</sup>; вода - 152 кг/м<sup>3</sup>; Master Air 200 - 0,304 кг/м<sup>3</sup> и MasterGlenium 305 – 2,66 кг/м<sup>3</sup>.

– средняя плотность бетонной смеси В35 – 2420-2440 кг/м<sup>3</sup>. Объем вовлеченного воздуха – 4,0-4,4%. Подвижность бетонной смеси по осадке конуса – 16 см. В нормальных условиях твердения предел прочности при сжатии в суточном возрасте – 21,5-23,0 МПа; 7-суточном 28,5-32,0 МПа и 28-суточном 49,8-50,7 МПа.

– средняя плотность бетонной смеси В25 – 2410-2430 кг/м<sup>3</sup>. Объем вовлеченного воздуха – 3,8-4,5%. Марка бетонной смеси по осадке конуса – П4.

В нормальных условиях твердения предел прочности при сжатии в 7 суточном возрасте – 23,5-25,0 МПа и 28-суточная 34,5-35,3 МПа.

6. Установлено, что введение 20% комплексной минеральной добавки в от массы цемента уменьшает водопотребность бетонной смеси В35 и В25 соответственно на 18% и 20%. С увеличением количества добавки на 25% уменьшение водопотребности соответственно составляет 15% и 18%. Определено, что введение в состав бетонной смеси В35 СП MasterGlenium 305 в количестве 1% от массы вяжущего или 4,20 кг/м<sup>3</sup> продлевает сохраняемость подвижности до 4 ч 30 мин.

Анализ прочностных показателей в начальные сроки твердения бетона В35 с суперпластификатором MasterGlenium 305 показал, что при неизменном В/Ц в первые сутки наблюдается некоторое замедление набора прочности при сжатии. Однако, уже к третьим суткам отставание нивелируется, а в 7- суточном возрасте обеспечивается прирост прочности.

7. Выявлено, что активация отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината микрокремнезёмом значительно повышает степень гидратации камня С3S, которая через 3, 7 и 28 суток нормального твердения составляет, соответственно - 52,5%, 65,0% и 75,0% по сравнению с исходным образцом, в котором степень гидратации составляет, соответственно - 50,5%, 60% и 68%.

8. Выявлено, что комплексная минеральная добавка в 28-суточном возрасте твердения уменьшает количество Ca(OH)<sub>2</sub> на 43%. С увеличением срока твердения камня С3S с комплексной минеральной добавкой до 360 сут уменьшение содержания портландита составляет 60%. Электронно-микроскопические исследования показали, что в начальных возрастах твердения в порах встречаются шестигранные призматические кристаллы портландита, свидетельствующие о значительной начальной пересыщенности жидкой фазы ионами Ca<sup>2+</sup>. Дальнейшая перекристаллизация и рост гексагональных кристаллов портландита подчиняются законам коллективного роста и протекают метасоматически.

9. Установлено, что третья стадия процесса гидратации (интенсивный период твердения бетона) с выделением большого количества теплоты гидратации в первой из изготовленных конструкций из бетонной смеси В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,6% суперпластификатора MasterRheobuild 1000 К и наступает через 4 час. 30 мин., при этом температура составляет 39,2–40,1<sup>0</sup>С. На второй из конструкций с вяжущим МВ-Д20 с модифицированным добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305, третья стадия процесса гидратации наступает через 5 час 30 мин. При этом температура бетона составляет 39,0–40,5<sup>0</sup>С. Повышение температуры бетона свидетельствует о начале кристаллизации гидроксида кальция из жидкой фазы. Показано, что в тяжелом бетоне В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 максимальная температура гидратации составляет 79,8<sup>0</sup>С и



достигается через 26 часов 30 минут после заливки; сохранение максимальной температуры в пределах 78,1-79,8 °С продолжается в течение 9 часов.

10. Процессы гидратации и твердения тяжёлых бетонов классов В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1% СП MasterGlenium 305 протекают в две стадии:

– стадия интенсивной гидратации от 5 часов 30 минут приготовления бетонной смеси до 7 суток твердения. При этом происходит гидратация клинкерных минералов, пуццолановая активация комплексной минеральной добавки и образования стабильных гидратов;

– стадия замедленной гидратации от 7 суток до года. В этом периоде происходит нивелирование деструктивных процессов за счёт пуццолановых реакций.

11. Разработанные составы модифицированных бетонов классов В25 и В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 в 28-суточном возрасте твердения набирают нормативную прочность. В начальные сроки твердения (7 суток) бетоны классов В25 и В35 соответственно набирают более 70% требуемой нормативной прочности.

12. Водопоглощение модифицированного бетона класса В25 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 в пределах – 3,69-4,46%. Среднее значение водопоглощения бетона В25 – 4,20%. Водопоглощение тяжёлого бетона В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 составляет – 2,99-3,70%. Показатель среднего значения водопоглощения бетона В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 3,05 – 3,46%.

13. Фактическое значение сопротивления бетона прониканию воздуха к бетону класса В25 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 с 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 в пределах – 18,4 - 19,0 с/см<sup>3</sup>. Марка бетона В25 по водонепроницаемости соответствует W10. Марка бетона В35 с комплексной модифицированной добавкой по водонепроницаемости – W12, при этом фактическое значение сопротивления бетона прониканию воздуха к бетону класса В35 с применением модифицированного вяжущего МВ-Д20 колеблется в пределах – 24,4-26,6 с/см<sup>3</sup>.

14. Относительная деформация бетона класса В35 на основе сульфатостойкого портландцемента ЦЕМ I 42,5 СС ТОО «Каспий Цемент» в 12-месячном возрасте испытания составляет 0,097%. Бетон класса В35 на основе ЦЕМ I 42,5 СС относится к группе III – сульфатостойкий. Определено, что относительная деформация бетона класса В25 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 с добавкой 1,0% суперпластификатора MasterGlenium 305 в 7 и 14 сутках равно нулю, а в 28 суточном возрасте твердения составляет 0,01% и в 12-месячном возрасте составляет 0,095%. Бетон относится к группе III – сульфатостойкий. Экспериментально определено, что относительная деформация бетона класса В35 на основе модифицированного вяжущего МВ-Д20 в 7 и 14 суточных возрастах составляет ноль, а 28 суточном возрасте

твердения составляет 0,01% и в возрасте 12 месяцев – 0,085. Тяжелый бетон В35 относится к группе III – сульфатостойкий. Применение модифицированного вяжущего МВ-Д20 в составе базового сульфатостойкого портландцемента ЦЕМ I 42,5 СС ТОО «Каспий Цемент» позволяет снизить относительную деформацию бетона класса В35 на 12%.

15. Установлена возможность повышения сульфатостойкости бетона введением в состав цемента отходов обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината, активизированного микрокремнезёмом. Комплексная модифицированная добавка связывает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в нерастворимые соединения, уменьшая степень выщелачивания  $\text{CaO}$ , водопоглощение и водонепроницаемость бетона.

## Список использованных источников

- 1 Тимашев В.В. Синтез и гидратация вяжущих материалов: избр. тр. – М.: Наука, 1986. – 424 с.
- 2 Marchon D., Flatt R.J. Mechanisms of cement hydration // Science and Technology of Concrete Admixtures. – 2016. – Vol. 5. – P. 129-145.
- 3 Новосёлова А.П., Сударев Е.А. Влияние ультрадисперсного кремнезема на процессы гидратации и твердения цемента // Современные техника и технологии: сб. тр. 17-й междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – С. 211-212.
- 4 Kautt M. EVA\_1: Evaluating nano-oriented competence centers. – Karlsruhe: FZKA, 2006. – 138 p.
- 5 Жакипбеков Ш.К., Жакипбеков Д.Ш. Особенности твердения модифицированных бетонов на основе местных вяжущих веществ // Технологии бетонов. – 2014. – №10. – С. 10-11.
- 6 Шпынова Л.Г., Чих В.И., Саницкий М.А. и др. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня. – Львов: Вища школа, 1981. – 160 с.
- 7 Брыков А.С. Процессы химической коррозии в портландцементных бетонах: учеб. пос. – СПб., 2016. – 200 с.
- 8 Бабаев Ш.Т., Башлыков Н.Ф., Гольдина И.Я. Высокопрочные цементные композиции на основе вяжущих низкой водопотребности // Строительные материалы. – 1990. – №10. – С. 8-10.
- 9 Горчаков Г.И. и др. Состав, структура и свойства цементных бетонов. – М.: Стройиздат, 1976. – 250 с.
- 10 Рахманов В.А., Бабаев Ш.Т., Башлыков Н.Ф. Вяжущие низкой водопотребности и бетоны на их основе // Новые технологические разработки в производстве сборного железобетона: тр. ВНИИЖелезобетон. – М., 1988. – Вып. 1. - С. 19-38.
- 11 Завойдник Т., Рёсслер К., Людвиг Х.М. К вопросу о замедляющем влиянии суперпластификаторов на гидратацию трёхкальциевого силиката // Цемент и его применение. – 2016. – №1. – С. 138-143.
- 12 Stark J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41. – P. 66-678.
- 13 Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кривобородов Ю.Р. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на основе бетона // Бетон и железобетон. – 1992. – №7. – С. 4-7.
- 14 Sun J., Zhang Z., Zhuang S. Hydration properties and microstructure characteristics of alkali-activated steel slag // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 241. – P. 118141.
- 15 Karim M.R., Hossain M.M. et al. Effects of source materials, fineness and curing methods on the strength development of alkali-activated binder // Journal of Building Engineering. – 2020. – Vol. 29. – P. 101147.

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

17 Safari Tarbozagh A., Rezaifar O., Gholhaki M. Silika concrete compressive behavior under alternating magnetic field // Magazine of Civil Engineering. – 2021. – Vol. 101, №1. – P. 10112-1-10112-16.

18 Zhang P., Ou L., Liu K. Hydration Mechanism of Portland Cement Prepared from Stoneseal Vanadium Slag // Pro cedia Environmental Sciences. – 2016. – Vol. 31. – P. 598-604.

19 Marshdi Q.S.R. et al. Effekt of multicomponent modifier on the properties of cement pastes formulated from self-compacting concrete // Magazine of Civil Engineering. 2020. – Vol. 98, №6. – P. 9805.

20 Батраков В.Г., Каприелов С.С., Иванов Ф.М. и др. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавки в бетон // Бетон и железобетон. – 1990. – №12. – С. 15-17.

21 Каприелов С.С., Травуш В.И., Карпенко Н.И. и др. Модифицированные высокопрочные бетоны классов В80 и В90 в монолитных конструкциях // Строительные материалы. – 2008. – №3, ч. 2. – С. 9-13.

22 Бабаев Ш.Т., Комар А.А. Энергосберегающая технология железобетонных конструкций из высокопрочного бетона с химическими добавками. – М.: Стройиздат, 1987. – 240 с.

23 Almeida J., Faria P., Ribeiro A.V. et al. Cement-based mortars production applying mining residues treated with an electro-based technology and a thermal treatment: Technical and economic effects // Construction and Building Materials. – 2021. – №280. – P. 122483-1-122483-37.

24 Борисов А.А., Поляков Л.Г., Викторов В.Г. и др. Особенности подбора материалов при разработке составов и технологии высокопрочных бетонов // Строительные материалы. – 2001. – №6. – С. 28-29.

25 Долгополов Н.Н., Бабаев Ш.Т., Башлыков Н.Ф. и др. Высокопрочный бетон из подвижных литых смесей // В кн.: Технологическая прочность и трещиностойкость сборного железобетона. – М., 1988. – С. 142-145.

26 Минаков Ю.А., Кононова О.В., Анисимов С.Н. и др. Пластифицированные малоцементные бетоны с добавкой микрокремнезема // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №2-1. – С. 42-51.

27 Хлусов В.Б., Барабашев Т.К., Дмитриев А.М. и др. Производство вяжущих низкой водопотребности // Экспресс-обзор. – 1990. – №9. – С. 15-18.

28 Батраков В.Г., Фаликман В.Р., Виноградов Ю.М. Перспективы производства и применения добавок-модификаторов для бетона и железобетона // Бетон и железобетон. – 1989. – №4. – С. 2-3.

29 Awoyera P.O., Akinmusuru J.O., Moncea A. Hydration mechanism and strength properties of recycled aggregate concrete made using ceramic blended cement // Cogent Engineering. – 2017. – Vol. 4. – P. 1282667-1-1282667-12.

30 Ложкин В.П. Гиперпластификаторы и суперпластификаторы для бетона // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – №11-1. – С. 107-108.

31 Мчедлов-Петросян О.П. Управляемое структурообразование как результат использования основных положений физико-химической механики // Управляемое структурообразование в производстве строительных материалов: сб. ст. – Киев: Будивельник, 1968. – С. 3-5.

32 Лесовик В.С. Строительные материалы из отходов горнорудного производства Курской магнитной аномалии: учеб. пос. - БелГТАСМ.- Москва: издательство АСВ; Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 1996. -155 с.

33 Жуков А.В., Грачев С.А. Бетоны: Материалы. Технологии. Оборудование. - М.: Стройинформ, 2010. – 424 с.

34 Лесовик В. С., Елистраткин М. Ю., Сальникова А. С., Фомина Е. В. Композиционное вяжущее с энергосберегающим сырьем для высокопрочного бетона: Промышленные процессы и технологии. – 2023. – Т. 3, № 2. – С. 7-17. 35

35 Классен В.К. Технология и оптимизация производства цемента: учеб. пос. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – 308 с.

36 Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: ЭКОЛИТ, 2011. – 480 с.

37 Бабичев Г.Н. Зола и шлаки в производстве строительных материалов. – Киев: Будивельник, 1987. – 136 с.

38 Вернигова В.Н. и др. Современные химические методы исследования строительных материалов: учеб. пос. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 224 с.

39 Горчаков Г.И. и др. Состав, структура и свойства цементных бетонов. – М.: Стройиздат, 1976. – 250 с.

40 Рахманов В.А., Бабаев Ш.Т., Башлыков Н.Ф. Вяжущие низкой водопотребности и бетоны на их основе // Новые технологические разработки в производстве сборного железобетона: тр. ВНИИЖелезобетон. – М., 1988. – Вып. 1. – С. 19-38.

41 Васильева Г.М., Штефан Г.Е. Исследование применимости пластификаторов и суперпластификаторов в железобетоне // Рациональное использование шлаков и продуктов шлакопереработки в строительстве: сб. ст. – Воронеж, 1982. – С. 120-123.

42 Аяпов У.Я. Исследование в области местных вяжущих материалов // Тр. Алма-Атинского НИИСтромпроекта. – Алма-Ата, 1970. – Вып. 12. – С. 7-15.

43 Жакипбеков Ш.К., Шалтабаева С.Т. Модифицированные вяжущие вещества и особенности процесса их гидратации // Архитектура. Строительство. Дизайн. – 2009. – №3-4. – С. 28-30.

44 Жакипбеков Ш.К., Шалтабаева С.Т. Модифицированные вяжущие вещества на основе отходов // Строительная индустрия Казахстана: кадры, новые материалы и технологии: матер. республ. науч.-практ. конф., посв. 80-летию Б.П. Паримбетова. – Алматы, 2009. – С. 165-167.

45 Жакипбеков Ш.К., Шалтабаева С.Т. Механохимическая активация многокомпонентного вяжущего вещества // Инновационные и наукоемкие

технологии в строительной индустрии: матер. междунар. науч.-практ. конф. – Алматы, 2010. – Ч. 1. – С. 26-30.

46 Moser B. Progress in building materials analyses // Zement Kalk Gips International. – 2010. – №2. – P. 63-72.

47 Пономарев А.Н. Проблемы синергизма в наноструктурированных цементных вяжущих и анизотропных полимерных добавок в композиционных бетонах // Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения: матер. 8-х академ. чтен. РААСН. – Самара, 2004. – С. 419-423.

48 Хигорович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цемента, растворов и бетонов. – М., 1979. – 141 с.

49 Ферронская А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона. – М.: АСВ, 2006. – 336 с.

50 Slavcheva G.S., Baidzhanov D.O., Khan M.A. Clinkerless slag-silica binder: hydration process and hardening kinetics // Magazine of Civil Engineering. - 2019. – Vol. 92, Issue 8. - P. 96-105.

51 Manmochan D., Mehta P.K. Influence of Pozzolanic slag and chemical admixtures on pore size distribution and permeability of hardened cement pastes // American Society for testing materials. – 1981. – Vol. 3. – P. 63-67.

52 Lothenbach B., Matschei T., Moschner G et al. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38, Issue 1. – P. 1-18.

53 Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е., Амелина Е.А. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ // Тр. 6-го междунар. конгр. по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – С. 58-65.

54 Бутт Ю.М., Колбасов В.М. Особенности структурообразования при твердении цементов в присутствии химических водорастворимых добавок // Матер. 11-го Менделеев. съезда по общей и прикладной химии. – М.: Наука, 1975. – С. 186.

55 Тимашев В.В. Влияние физической структуры цементного камня на его прочность // Цемент. – 1979. – №2. – С. 6-8.

56 Кирсанова А.А., Крамар Л.Я. Органоминеральные модификаторы на основе метакаолина для цементных бетонов // Строительные материалы. – 2013. – №11. – С. 54-56.

57 Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. – М.: АСВ, 2006. – 368 с.

58 Кузьмина В.П. Эффективность применения механоактивации при производстве сухих строительных смесей // Сухие строительные смеси. – 2013. – №5. – С. 26-29.

59 Данилов А.М., Гарькина И.А. Системный подход к конструированию композиционных материалов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2012. – №7. – С. 23-25.

60 Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы: учеб.-справ. пос. – Р-на-Д.: Феникс, 2005. – 221 с.

61 Van Tittelboom K. Self-healing concrete through incorporation of encapsulated bacteria- or polymer-based healing agents. – Ghent University: Ghent. – 2012. – 344 p.

62 Van Tittelboom K., De Belie N., Van Loo D. et al. Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent // *Cement and Concrete Composites*. – 2011. – Vol. 33, Issue 4. – P. 497-505.

63 Vandamme E.J., De Baets S., Vanbaelen A. et al. Improved production of bacterial cellulose and its application potential // *Polymer Degradation and Stability*. – 1998. – Vol. 59, Issue 1. – P. 93-99.

64 Van Tittelboom K., De Belie N., De Muynck W. et al. Use of bacteria at repair crack sin concrete // *Cement Concrete Research*. – 2010. – Vol. 40, Issue 1. – P. 157-166.

65 Wang J.Y., De Belie N., Verstraete W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. – 2012. – Vol. 39, Issue 4. – P. 567-577.

66 Torman P. Erfahrungen bei Herstellung von Beton unter Verwendung von verflüssigern Betonwerk// *Fertigteil-Techn.* - 1980. – Vol. 46, Issue 10. - P. 621-629.

67 Мчедлов-Петросян О.П. Управляемое структурообразование как результат использования основных положений физико-химической механики // *Управляемое структурообразование в производстве строительных материалов: сб. ст.* – Киев: Будивельник, 1968. – С. 3-5.

68 Баженов Ю.М. Современная технология бетона // *Научные достижения в исследованиях о новых современных строительных материалах: матер. междунар. науч. симпоз.* – Ханой, 2006. – С. 12-18.

69 Кикас В.Х. Изучение и применение сланцевых цементов // *Изучение и применение сланцевых цементов: матер. науч.-техн. конф.* – Таллинн, 1971. – С. 29-47.

70 Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. – М.: Изд. АСВ, 2006. – 370 с.

71 Баженов Ю.М. Высококачественный тонкозернистый бетон // *Строительные материалы*. – 2000. – №2. – С. 15-16.

72 Deschner F., Winnefeld F., Lothenbach B. et al. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash // *Cement and Concrete Research*. – 2012. – Vol. 42. – P. 1389-1400.

73 Ферронская А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона. – М.: Изд. АСВ., 2006. – 335 с.

74 Ковач Р. Процессы гидратации и долговечность зольных цементов // *Матер. 6-го междунар. конгр. по химии цемента*. – М., 1976. – Т. 3. – С. 103.

75 Lothenbach B., Winnefeld F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement // *Cement and Concrete Research*. – 2006. – Vol. 36. – P. 209-226.

76 Jennings H.M. Colloid model of CSH and implication to the problem of creep and shrinkage // *Journal Concrete Science and En gineering*. – 2004. – Vol. 37. – P. 59-70.

77 Zeng Q., Li K., Fen-chong T. et al. Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 27. – P. 560-569.

78 Притула С.Ф. Повышение морозостойкости гидротехнического бетона с добавкой золы-уноса ТЭС: автореф. ... канд. техн. наук: 05.23.05. – М.: МИСИ, 1978. – 25 с.

79 Соломатов В. И., Кононова О.В. Особенности формирования свойств цементных композиций при различной дисперсности цемента и наполнителей // *Изв. вузов. Сер. Строительство и архитектура*. – 1991. – №5. – С. 41-45.

80 Jonkers H.M. At two component bacteria based self-healing concrete // *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*. – 2009. – №3. – P. 215-220.

81 Jonkers H.M., Schlangen E. Development of a bacteria-based self-healing concrete // *In book: Tailor Made Concrete Structures*. – London, 2008. – P. 425-430.

82 Соломатов В.И. и др. Биотехнология получения клеев строительного назначения // *Известия высш. учеб. заведений. Строительство*. – 1999. – №6. – С. 50-56.

83 Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Морозов Е.А. Моделирование биодеградации и биосопротивления строительных материалов // *Известия высш. учеб. заведений. Строительство*. – 2001. – №9 – С. 36-43.

84 Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Коротких Д.Н. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации // *Строит. материалы*. – 2008. – №2 – С. 32-36.

85 Бутт Ю.М., Колбасов В.М., Савин Е.С. Влияние тонкодисперсного карбоната кальция на процесс твердения и состав продуктов гидратации силикатного бетона // *Строительные материалы*. – 1965. – №3. – С. 33-35.

86 Тимашев В.В., Колбасов В.М. Свойства цементов с карбонатными добавками // *Цемент*. – 1971. – №10. – С. 10-12.

87 Нерс Р.У. Физико-химические основы и методы ускоренного твердения бетона // *Матер. междунар. конф. по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкции (РИЛЕМ)*. – М., 1964. – С. 8.

88 Мирюк О.А. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов: учеб. пос. – Рудный: РИИ, 2011. – 258 с.

89 Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. – М.: Стройиздат, 1977. – 264 с.

90 Вагнер Г.Р. Физико-химия активации цементных дисперсий. – Киев: Наукова думка, 1980. – 200 с.

91 Achtemichuk S., Hubbard J. et al. The utilization of recycled concrete aggregate to produce controlled low-strength materials without using Portland cement // *Cement and Concrete Composites*. – 2009. – Vol. 31. – P. 564-569.

92 Meziane E.-H., Ezziane S. Kenai A. et al. Kadri Mechanical, hydration, and durability modifications provided to mortar made with crushed sand and blended



cements // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2015. – Vol. 29, Issue 18. – P. 1987-2005.

93 Пухойто Л.М. Долговечность железобетонных конструкций инженерных сооружений. – М.: АСВ, 2004. – 423 с.

94 Использование промышленных отходов и техногенных продуктов в производстве цемента: сб. ст. / под ред В.Б. Хлусов и др. – М., 1986. – 216 с.

95 Бабаев Ш.Т., Башлыков Н.Ф., Гольдина И.Я. Высокопрочные цементные композиции на основе вяжущих низкой водопотребности // Строительные материалы. – 1990. – №10. – С. 8-10.

96 Горчаков Г.И. и др. Состав, структура и свойства цементных бетонов. – М.: Стройиздат, 1976. – 250 с.

97 Васильева Г.М., Штефан Г.Е. Исследование применимости пластификаторов и суперпластификаторов в железобетоне // В кн.: Рациональное использование шлаков и продуктов шлакопереработки в строительстве. – Воронеж, 1982. – С. 120-123.

98 Бетехтин В.И., Бахтибаев А.Н., Егоров Е.А. Концентрация микропор в цементном камне и их распределение по размерам // Цемент. – 1989. – №10. – С. 8-10.

99 Psecwska B., Blonkowski G., Wilińska I. Studies on the pozzolanic and hydraulic properties of fly ashes in model systems // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2008. – Vol. 94, Issue 2. – P. 469-476.

100 Долгополов Н.Н., Суханов М.А., Лореттова Р.Н. Бетоны на вяжущих низкой водопотребности: учеб. пос. – М.: ЦМИПКС, 1991. – 81 с.

101 Kudyakov A., Kopanitsa N. Das Systemherangehen zur Ausarbeitung der Materialien für Wandkonstruktionen // Internationale Baustofftagung: col. of works. – Weimar, 2003. – P. 1-1255-1-1261.

102 Каушанский В.Е., Боженова О.Ю., Трубицин А.С. Влияние термообработки шлаковой составляющей портландцемента на его активность // Цемент и его применение. – 2001. – №3. – С. 25-26.

103 Бабаев Ш.Т., Комар А.А. Энергосберегающая технология железобетонных конструкций из высокопрочного бетона с химическими добавками. – М.: Стройиздат, 1987. – 240 с.

104 Vandamme M., Ulm F.J. Nanogranular origin of concrete creep // PNAS (Proc. of the National Academy of Sciences). – 2009. – Vol. 106, Issue 26. – P. 10552-10557.

105 Борисов А.А., Поляков Л.Г., Викторов В.Г. и др. Особенности подбора материалов при разработке составов и технологии высокопрочных бетонов // Строительные материалы. – 2001. – №6. – С. 28-29.

106 Соломатов В.И., Тахиров М.К., Тахер Шах. Интенсивная технология бетонов. – М.: Стройиздат, 1989. – 240 с.

107 Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н. и др. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. – Киев: Будівельник, 1991. – 180 с.

108 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Расчетное прогнозирование свойств и проектирование составов бетона. – М.: Инфра-Инженерия, 2016. – 386 с.

- 109 Дворкин Л.И. Бетонovedение: в 2 т. – М.: Инфра-Инженерия, 2021. – Т. 1. – 692 с.
- 110 Батраков В.Г., Каприелов С.С., Шейнфельд А.В. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства // Бетон и железобетон. – 1992. – №7. – С. 6.
- 111 Батраков В.Г. Модифицированные бетоны: теория и практика. – М.: Теплопроект, 1998. – 768 с.
- 112 Баженов Ю.М., Башлыков Н.Ф. и др. Высокопрочный бетон на крупных заполнителях из различных горных пород с добавкой суперпластификатора // В кн.: Повышение качества и эффективности изготовления бетонных и железобетонных конструкций за счет химических добавок. – М.: НТО Стройиндустрии, 1981. – 235 с.
- 113 Meng T., Hong Y., Wei H. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> with different particle size on the hydration kinetics of cement // Thermochimica Acta. – 2019. – Vol. 675. – P. 127-133.
- 114 Бабаев Ш.Т., Дикун А., Сорокин Ю.В. Физико-механические свойства цементного камня на ВНВ // Строительные материалы. – 1991. – №1. – С. 19-21.
- 115 Мчедлов-Петросян О.П. Управляемое структурообразование как результат использования основных положений физико-химической механики // Управляемое структурообразование в производстве строительных материалов: сб. ст. – Киев: Будивельник, 1968. – С. 3-5.
- 116 Бабичев Г.Н. Зола и шлаки в производстве строительных материалов. – Киев: Будивельник, 1987. – 136 с.
- 117 Сиверцев Г.Н. Процессы при твердении бетонов на основе топливных шлаков и горелых пород // Химические процессы твердения бетонов: сб. ст. – М.: НИИЖБ, 1980. – Вып. 18. – С. 28-33.
- 118 Neville A.M., Brooks J.J. Concrete technology. – London: Prentice Hall, 2010. – 392 p.
- 119 Арсланов В.В. Нанотехнология. Коллоидная и супрамолекулярная химия. – М.: Ленанд, 2015. – 400 с.
- 120 Кулик В.И., Нилов А.С., Складнова Е.Е. Наномодифицированные конструкционные материалы: учеб. пос. – СПб., 2020. – 138 с.
- 121 Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Д.Н. Коротких Д.Н. Синтез наноразмерных частиц для модифицирования структуры цементного камня // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: сб. докл. междунар. науч.-практ. конф. – Белгород, 2007. – С. 302-305.
- 122 Карпов Д.А. Многослойные наноструктуры и нанокомпозиты - новое поколение покрытий для модификации поверхностных свойств материалов. – СПб.: НИИЭФА, 2008. – 92 с.
- 123 Koning R. Nanostrukturierung mit dem Rastertunnelmikroskop: dis. ... dok. ing. genehmigte. – Braunschweig, 1997. – 109 p.

- 124 Бердов Г.И., Зырянова В.Н., Машкин А.Н. и др. Нанопроцессы в технологии строительных материалов // Строительные материалы. – 2008. – №7. – С. 78-80.
- 125 Бердов Г.И., Ильина Л.В. Активация цементов действием минеральных добавок // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2010. – №9. – С. 55-58.
- 126 Фолимагина О.В., Гарькин И.Н. Нанотехнологии в производстве строительных материалов // Региональная архитектура и строительство. – 2009. – №1(6). – С. 111-112.
- 127 Crillo A., Lurgi M., Ulrico S. Model for the Thixotropic Behavior of Cement Pastes. Модель тиксотропного поведения цементного теста // Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Dev. – 1986. – Vol. 3. – P. 499-504.
- 128 Bombled J.V. Rheologie du beton frais. Реологические свойства бетонной смеси // Cim. beton, platres, chaux. – 1978. – №1. – P. 27-29.
- 129 Жилкибаева А.М., Естемесова А.С. Научные аспекты управления реологическими характеристиками бетонной смеси // Вестник Ошского ГУ. – 2020. – №1. – С. 7-11.
- 130 Pasewska B., Blonkowski G., Wilińska I. Investigations of the influence of different fly ashes on cement hydration // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2006. – Vol. 86, Issue 1. – P. 179-186.
- 131 Калашников В.И. Новые представления о механизме действия суперпластификаторов, совместно размолотых с цементом или минеральными породами // Строительные материалы. – 2014. – №9. – С. 70-75.
- 132 Pelleng R.J.M., Kushima A., Shahsavari R. A realistic molecular model of cement hydrates // Proc. of the National Academy of Sciences. – 2009. – Vol. 106, Issue 38. – P. 16102-16107.
- 133 Kakuta S., Fujii M., Akashi T. Evaluation of Viscosity of Fresh Concrete. Оценка вязкости бетонной смеси. // Proceed. Rev. 33rd Gen. Meet. Cem. Assoc. Jap. Techn. Sess. – Tokyo, 1979. – P. 129-131.
- 134 Kikukawa H. Investigation of the viscosity equation of mortar and concrete // Добоку гаккай ромбунсю Proc. JSCE. – 1990. – Vol. 414. – P. 109-118.
- 135 Arezoumandi M., Volz J.S., Ortega C.A. et al. Effect of total cementitious content on shear strength of high-volume fly ash concrete beams // Materials and Design. – 2013. – Vol. 46. – P. 301-309.
- 136 Elahi A. et al. Mechanical and durability properties of high performance concretes containing supplementary cementitious materials // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24. – P. 292-299.
- 137 Jorgen K. Die Konsistenz von Zementleim, Mortel und Beton und ihre Zeitliche Veronderung // Steinbruch und Sandgrube. – 1986. – Vol. 12. – P. 680-681.
- 138 Legrand C. L'état flocculent des Pastes de Ciment avant Prise et Ses Consequences sur le Comportement Rheologique // Cah. Groupe franc. rheol. num. spec.: Comport. rheol. et struct. mater. 15 eme Collog. Annu. – Paris, 1981. – P. 129-136.

139 Chen J.J. et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate // Cement and Concrete Research. – 2004. – Vol. 34. – P. 1499-1519.

140 Vance K. et al. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin // Cement & Concrete Composites. – 2013. – Vol. 39. – P. 93-103.

141 Tironi A. Hydration of ternary cements elaborated with limestone filler and calcined kaolinitic clay // Proc. 14th internat. congr. on the Chemistry of cement. – Beijing, 2015. – P. 1-7.

142 Ильина Л.В., Гичко Н.О. Цементные материалы с минеральными микронаполнителями // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – №8-3. – С. 122-124.

143 Coumes C.C.D., Dhoury M., Champenois J.B. et al. Da midot Physicochemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfoaluminate cement by lithium ions // Cement and Concrete Research. – 2017. – Vol. 96. – P. 42-51.

144 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А. Малоцементные бетоны с золомикрокремнезёмистым наполнителем // Популярное Бетонovedение. – 2006. – №6. – С. 17-27.

145 Жилкибаева А.М. Технологические способы повышения активности минеральных добавок // Современная наука и молодые учёные: сб. ст. 5-й междунар. науч.-практ. конф. – Пенза, 2021. – С. 36-38.

146 Жилкибаева А.М., Естемесова А.С. Исследования процесса твердения и структурoобразования бетона с использованием модифицированных вяжущих веществ // Вестник КазГАСА. – 2020. – №4(78). – С. 163-167.

147 Zhakipbekov Sh.K., Yestemessova A.S., Zhilkibayeva A. Physico-mechanical properties of heavy concrete with a complex mineral additive // The Scientific Journal of the Modern Education & Research Institute. – 2021. – Vol. 16. – P. 71-76.

148 Шпынова Л.Г., Чих В.И. Взаимосвязь микроструктур клинкера и цементного порошка и камня // Цемент. – 1978. – №3. – С. 6-8.

149 Zhakipbekov Sh.K., Aruova L.B., Toleubayeva Sh. et al. The features of the hydration and structure formation process of modified low-clinker binders // Magazine of Civil Engineering. – 2021. – Vol. 103, Issue 3. – P. 10302.

150 Менчер Э.М., Шафет А.И. Рекомендации по математическому описанию эмпирических однофакторных зависимостей. – Тольятти, 1971. – 118 с.

151 Вовк А.И. Гидратация C3S и структура CSHфазы: новые подходы, гипотезы и данные // Цемент и его применение. – 2012. – №3. – С. 89-92.

152 Пшеничный Г.Н. Строительные материалы и изделия: технология активированных бетонов: учеб. пос. – М.: Юрайт, 2019. – 224 с.

153 Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 340 с.

154 Бердов Г.И., Никоненко Н.И., Машкин А.Н. Повышение прочности материалов из тонкодисперсного цемента введением техногенных минеральных микронаполнителей // Строительные материалы. – 2014. – №5. – С. 52-55.

155 Лотов В.А. О взаимодействии частиц цемента с водой или вариант механизма процессов гидратации и твердения цемента // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329, №1. – С. 99-110.

156 Сулейменов А.Т., Естемесов З.А., Жакипбеков Ш.К. Исследование активности отходов цветной металлургии и их влияние на свойства цемента // В кн.: Исследование вторичных ресурсов Казахстана как сырья для производства строительных материалов. – М.: ВНИИСтром, 1984. – 129 с.

157 Жакипбеков Ш.К. Способы создания ресурсосберегающей технологии производства цемента // Вестник НИИСтромпроекта. – 2007. – №5-6. – С. 45-49.

158 Жакипбеков Ш.К., Шалтабаева С.Т., Влияние модифицированных добавок на свойства вяжущих веществ и бетона // Вестник НИИСтромпроекта. – 2009. – №5-6(20). – С. 88-91.

159 Волков Ю.С. Применение сверхпрочных бетонов в строительстве // Бетон и железобетон. – 1994. – №7. – С. 27-31.

156 Кравченко И.В., Власова М.Т., Юдович Б.Э. Высокопрочные и особобыстротвердеющие цементы. – М.: Стройиздат, 1991. – 230 с.

161 Звездов А.И., Михайлов К.В. XXI век – век бетона и железобетона // Бетон и железобетон. – 2001. – №1. – С. 2-6.

162 Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Shvedova M.A. et al. Clinkerless slag-silica binder: hydration process and hardening kinetics (part 2) // Magazine of Civil Engineering. – 2020. – Vol. 97, Issue 5. – P. 9712.

163 Ngo V.T., Lam T.Q.K., Do T.M.D. et al. Increased plasticity of nano concrete with steel fibers // Magazine of Civil Engineering. – 2020. – Vol. 93, Issue 1. – P. 27-34.

164 Инновац. пат. 26903 КР. Вяжущее / Жакипбеков Ш.К., Шалтабаева С.Т., Есельбаева А.Г. и др.; опубл. 15.05.13, Бюл. №5.

165 Lothenbach B. et al. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement // Cement and Concrete Research. – 2006. – Vol. 36. – P. 209-226.

166 Гувалов А.А., Аббасова С.И., Кузнецова Т.В. Эффективность модификаторов в регулировании свойств бетонных смесей // Строительные материалы. – 2017. – №7. – С. 49-51.

167 Несветаев Г.В. Эффективность применения суперпластификаторов в бетонах // Строительные материалы. – 2006. – №10. – С. 23-25.

168 Баженов Ю.М. Технология бетона: учеб. пос. – М.: Высшая школа, 2002. – 500 с.

169 Chromy St. Die Beziehung zwischen der mineralogischen und der chemischen Zusammensetzung von Portlandclincern und die Vorhersage der Zementfestigkeiten // Cement-Kalk-GIPS. – 1983. – Vol. 8. – P. 458-463.

- 170 Lothenbach B., Matschei T., Moschner G., Glasser F. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – Vol. 38, Issue 1. – P. 1-18.
- 171 Singh N.B., Meenu K., Saxena S.K. Nanoscience of Cement and Concrete // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Vol. 4, Issue 4. – P. 5478-5487.
- 172 Mechta P.K., Giorv O.E. Properties of Portland cement concrete containing fly ash and condensed silica fume // *Cement and Concrete Research*. – 1982. – Vol. 79. – P. 1-46.
- 173 Жилкибаева А.М., Естемесова А.С., Жакипбеков Ш.К. и др. Влияние комплексной минеральной добавки на гидратацию алита // *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. – 2021. – №3(64). – С. 84-92.
- 174 Alexander M., Magee B. Durability performance of concrete containing condensed silica fume // *Cement and Concrete Research*. – 1999. – Vol. 29, Issue 6. – P. 917-922.
- 175 Гувалов А.А., Кузнецова Т.В. Управление сохраняемостью подвижности бетона регулированием состава модификатора // *Техника и технология силикатов*. – 2012. – Т. 19, №1. – С. 7-10.
- 176 Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н. и др. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
- 177 Москвин В.М. Гидрофобизация как средство повышения стойкости бетона // *Бетон железобетон*. – 1983. – №9. – С. 7-9.
- 178 Крейе У.И., Нигон Т.К. Косвенная оценка коррозионной стойкости бетонов по показателям их физической структуры // *Методы исследования стойкости строительных материалов и конструкций: сб.* – Минск, 1969. – С. 117-124.
- 179 Роони И.Э. О сульфатостойкости тяжелого силикатного бетона // *Долговечность конструкции из автоклавных бетонов: сб.* – Таллин, 1972. – С. 344-350.
- 180 Жакипбеков Ш.К., Сулейменов А.Т. Коррозионная стойкость цементов с добавкой отходов цветной металлургии // *Строительные материалы из промышленных отходов Казахстана: сб. тр. ВНИИстрома*. – М., 1985. – С. 16-21.
- 181 Сегалова Е.Е. Физико-химические исследования процессов твердения минеральных вяжущих веществ. – М.: МГУ, 1964. – 168 с.
- 182 Ларионова З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона. – М.: Стройиздат, 1971. – 161 с.
- 183 Суан Хунг Н., Танг В.Л., Булгаков Б.И. и др. Влияние органоминеральных добавок на физико-механические свойства и коррозионную стойкость цементно-песчаных растворов // *Строительство: наука и образование*. – 2020. – Т. 10, вып. 1. – С. 5-1-5-23.
- 184 Гергичны З. Применение Зола-уноса в составе цемента и бетона // *Золошлаки ТЭС – удаление, транспорт, переработка, складирование: матер. 5-й междунар. конф.* – М., 2014. – С. 76-80.

185 Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И. и др. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – №4(22). – С. 16-21.

186 Bui Danh Dai. Influence of ash of rice husk on the properties of mortar and concrete // Procceed. Joint internat. scient. sympos. «Scientific achievements in research on new modern building materials». – Hanoi, 2006. – P. 32-38.

187 Лам Т.В., Булгаков Б.И. и др. Возможность использования зольных остатков для производства материалов строительного назначения во Вьетнаме // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – №6. – С. 6-12.

188 Sathawane S.H., Vairagade V.S., Kene K.S. Combine effect of rice husk ash and fly ash on concrete by 30 % cement replacement // Procedia Engineering. – 2013. – Vol. 51. – P. 35-44.

189 Ивашина М.А., Кривобородов Ю.Р. Использование отходов промышленности в технологии сульфатоалюминатного клинкера // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, №1(182). – С. 22-24.

190 Баженова С.И., Алимов Л.А. Высококачественные бетоны с использованием отходов промышленности // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2010. – №1. – С. 226-230.

191 Ibrahim M., Nasir M., Hussaini S.R. et al. Performance of structurally viable green concrete derived from natural pozzolan and nanosilica // Magazine of Civil Engineering. – 2021. – Vol. 107, Issue 7. – P. 10710-1-10710-15.

192 Коновалова В.С., Румянцева В.Е. Влияние хлоридов на защитные способности бетона в железобетонных конструкциях // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2015): сб. матер. 8-го междунар. науч.-практ. форума. – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 308-312.

193 Жакипбеков Ш.К. Влияние химических добавок на кинетику экзотермии цемента и процессы твердения тяжелого бетона // Строительная индустрия Казахстана XXI веке: достижения и перспективы: сб. респ. науч.-практ. конф., посв. 90-летию академика Б.П. Паримбетова. – Алматы, 2019. – Секц. 1. – С. 10-13.

194 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Испытания бетонов и растворов: проектирование их составов. – М.: Инфра-Инженерия, 2017. – 432 с.

195 Панина А.А., Корнилов А.В., Лыгина Т.З. и др. Активированные дисперсные минеральные наполнители для портландцемента // Строительные материалы. – 2013. – №12. – С. 74-75.

196 Zhilkibayeva A., Yestemessova A.S., Zhakipbekov Sh.K. et al. Structural characteristics and performance of concrete with a composite modifying additive // Architectura and Engeneering. – 2022. – Vol. 7, Issue 2. – P. 86-95.

197 Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Structure of cement systems as objects of nanomodification // Scientific Herald of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture. – 2016. – Vol. 1, Issue 29. – P. 13-26.

198 Wang J., Du P., Zhou Z. Effect of nano-silica on hydration, microstructure of alkali-activated slag // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 220. – P. 110-118.

199 Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems // *Inorganic materials*. – 2017. – Vol. 53, Issue 10. – P. 1080-1085.

200 Assaedi H., Shaikh F.U.A., Low I.M. Effect of nano-clay on mechanical and thermal properties of geopolymer // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2016. – Vol. 4. – P. 19-28.

201 Yang L.Y., Jia Z.J., Zhang Y.M. Effects of nano-TiO<sub>2</sub> on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes // *Cement and Concrete Composites*. – 2015. – Vol. 57. – P. 1-7.

202 Кирсанова А.А., Крамар Л.Я., Киль П.Н. Добавки-ускорители полифункционального действия для шлакопортландцементов // *Вестник ЮУрГУ*. – 2013. – Т. 13, №1. – С. 49-57.

203 Кирсанова А.А., Ионов Ю.В. и др. Особенности гидратации и твердения цементных бетонов с добавками-модификаторами, содержащими метакаолин // *Цемент и его применение*. – 2015. – №2. – С. 130-135.

204 Бахарев М.В. Применение цементов с минеральными добавками в современных бетонах // *ALITinform: Международное аналитическое обозрение*. – 2009. – №4-5. – С. 59-62.

205 Мирюк О.А. Технологические аспекты долговечности бетона: учеб. пос. – Рудный: РИИ, 2009. – 236 с.

206 Пухаренко Ю.В., Магдеев У.Х., Баженов Ю.М. и др. Научные и практические результаты наноструктурного модифицирования цементных бетонов // *Фундаментальные исследования РААСН по научному обеспечению архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2009 году: науч. тр.* – М.; Иваново, 2010. – С. 111-116.

207 Летенко Д.Г., Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У. Рентгеноспектральные методы измерения степени упорядоченности углеродных наночастиц // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2021. – Т. 13, №2. – С. 52-62.

208 Pukharenko Y.V., Kharitonova T.V. Lime based dry mixes with carbonate aggregates // *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*. – 2019. – Vol. 8, Issue 11. – P. 3289-3292.



