

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства»  
(ПГУАС)

Д.С. Саденко, В.И. Калашников, А.В. Вечкасов

**МАЛОЦЕМЕНТНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ  
БЕТОНЫ С РЕАКЦИОННО-АКТИВНЫМ  
ДИАТОМИТОМ АРМИРОВАННЫЕ  
ХРИЗОТИЛОМ**

Пенза 2016

УДК 666.972.1(035.3)

ББК 38.33

С14

Рецензенты: кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология строительных материалов и деревообработки» М.О Коровкин (ПГУАС); кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Тектон» Д.М. Валиев (г. Пенза)

**Саденко Д.С.**

С14

Малоцементные конструкционные бетоны с реакционно-активным диатомитом армированные хризотилом: моногр. / Д.С. Саденко, В.И. Калашников, А.В. Вечкасов. – Пенза: ПГУАС, 2016. – 120 с.  
**ISBN 978-5-9282-1422-7**

Рассмотрена технология получения цементных бетонов на основе комплекса реакционно-активных минеральных наполнителей диатомита и фибры из хризотила с использованием современных эффективных пластифицирующих добавок. Приводятся результаты исследования различных факторов, влияющих на техническую и экономическую эффективность этой группы цементных бетонов.

Монография подготовлена кафедре «Механика» и предназначена для научных сотрудников, аспирантов, преподавателей и студентов старших курсов, а также специалистов предприятий строительной индустрии.

**ISBN 978-5-9282-1422-7**

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2016

© Саденко Д.С., Калашников В.И.,

Вечкасов А.В., 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	5
Глава 1. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	6
1.1. Теоретические и практические аспекты получения цементных бетонов .....	6
1.2. Технологии цементных бетонов и особенности их развития .....	10
1.3. Цементные бетоны с низким удельным расходом цемента на единицу прочности.....	16
1.4. Реакционно-активные, армирующие и пластифицирующие добавки для получения цементных бетонов нового поколения.....	20
1.5. Экологические аспекты использования хризотила в производстве строительных материалов на основе цементных вяжущих .....	27
1.6. Сравнение хризотилковых волокон с другими волокнистыми материалами.....	30
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	34
2.1. Характеристика используемых материалов.....	34
2.2. Методики исследований и применяемое оборудование.....	38
2.2.1. Методики и приборы для определения реологических характеристик бетонной смеси.....	38
2.2.2. Исследование прочностных и деформационных свойств бетона .....	42
2.2.3. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ исследования .....	44
2.3. Методика приготовления модифицирующих добавок на основе диатомита, армирующих хризотилковых волокон и образцов цементных бетонов. ....	44
2.4. Математические методы планирования эксперимента .....	44
Глава 3. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ НА СВОЙСТВА БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ.....	45
3.1. Влияние минеральных наполнителей и модифицирующих добавок на реотехнологические свойства цементных бетонов, суспензий и растворных смесей.....	45
3.2. Исследование влияния активации наполнителей на реотехнологические свойства бетонных смесей.....	54
3.3. Исследование влияния модифицирующих добавок на реотехнологические свойства диатомовых, цементно-диатомовых и хризотилсодержащих суспензий.....	61

Глава 4. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ И РАЗРАБОТКА ИХ СОСТАВОВ.....	67
4.1. Влияние минеральных наполнителей и модифицирующих добавок на основные прочностные свойства бетонов.....	67
4.2. Влияние минеральных наполнителей и модифицирующих добавок на основные деформативные свойства бетонов.....	79
Выводы по главе 4.....	88
Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ С РЕАКЦИОННО-АКТИВНЫМ ДИАТОМИТОМ АРМИРОВАННЫХ ХРИЗОТИЛОМ.....	89
5.1. Исследование микроструктуры цементного бетона методом ИК-Фурье-спектроскопии.....	89
5.2. Рентгенографическое исследование образцов цементного камня с добавками диатомита, хризотила и Melflux 5581.....	95
5.2.1. Рентгенографическое исследование продуктов гидратации портландцемента, модифицированного хризотилом и добавками Melflux 5581 и СЗ.....	97
Выводы по главе 5.....	98
Глава 6. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ С РЕАКЦИОННО-АКТИВНЫМ ДИАТОМИТОМ АРМИРОВАННЫХ ХРИЗОТИЛОМ.....	99
6.1. Технологическая эффективность производства бетонных изделий.....	99
6.2. Экономическое обоснование использования разработанных составов цементных бетонов в строительных изделиях и конструкциях.....	103
Выводы по главе 6.....	105
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	106
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	108

## ВВЕДЕНИЕ

Мировая практика производства бетона и железобетона показала, что развитие технологии направлено на создание высококачественных, высоко и особо высокопрочных бетонов. При этом значительную экономию материальных и энергетических ресурсов может обеспечить создание цементных бетонов на основе реологически- и реакционно-активных наполнителей.

Для снижения опасности хрупкого разрушения конструкций из высокопрочных бетонов и повышения их трещиностойкости эффективно дисперсное армирование бетонов фиброй. В строительстве используются различные виды фибры, каждая из которых по своему обеспечивает реализацию потенциала бетона, как материала в конкретной конструкции, обеспечивая не только высокий класс по прочности 80-100, но и вязкий характер разрушения.

Отечественная строительная практика показывает, что класс бетонов по прочности на сжатие остается низким и составляет В30-В40 у выпускаемых 98% бетонов. Это позволяет наряду с обеспечением потребности в бетонах заданной прочности реализовать потенциал цементных бетонов на основе комплекса порошковых наполнителей и фибры.

Анализ научных работ по технологии цементных и высокопрочных бетонов показывает, что эффективными компонентами являются реологически- и реакционно-активные порошки из горных пород и пуццоланических добавок и за счет дополнительного применения природных фиброматериалов можно создать оптимальную по прочности матрицу в структуре бетона без применения более дорогих и менее технологичных видов фибр. Фиброматериалами являются нанометрические волокна хризотила.

Современные научные достижения в области технологии высококачественных бетонов, направленные на создание высокопластичных и литых самоуплотняющихся смесей, основаны на использовании суперпластификаторов олигомерного состава и гиперпластификаторов полимерного состава последнего поколения обеспечивающих и заполнения опалубок конструкций с любыми видами каркаса и комбинацией арматуры.

Максимальный эффект при организации производства цементных бетонов на основе реологически- и реакционно-активных наполнителей возможен при использовании в качестве компонентов наполнителей из местных природных минеральных ресурсов.

Данными реакционно-активными наполнителями могут быть природные диатомиты, модифицированные соляной кислотой.

Первая, вторая, четвертая, пятая и шестая главы монографии написаны к.т.н., доцентом Саденко Д.С. (90%), третья глава – д.т.н., профессором Калашниковым В.И. (10%) и Саденко Д.С.

# Глава 1. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

## 1.1. Теоретические и практические аспекты получения цементных бетонов

Снижение расхода цемента – наиболее дорого, энерго- и ресурсоемкого компонента бетона оставалось одной из актуальных задач на протяжении полутора столетий развития его технологии. Стремление уменьшить расход цемента в бетонах и строительных растворах, было обусловлено не только экономическими причинами. Возможно, более важным фактором являлся дефицит цемента в строительстве, который был характерен для периода бурного промышленного, транспортного и жилищного строительства в прошлом и позапрошлом веках не только в нашей, но и во многих других странах.

В современных рыночных условиях, когда производственные мощности цементной промышленности превышают потребности в портландцементе, основной причиной снижения расхода цемента является экономических фактор, а в промышленно развитых странах – экологический фактор производства цемента. Этот фактор обусловлен значительными выбросами углекислого газа в цементной промышленности – около 900 кг CO<sub>2</sub> на 1 тонну готовой продукции [12].

Простое снижение расхода цемента и восполнение его объема крупным и мелким заполнителем практически невозможно даже при значительном улучшении технологических и эксплуатационных свойств цемента. Это связано с тем, что снижение объема цементного теста в бетонной смеси, которое играет роль реологической матрицы, приводит к значительному снижению удобоукладываемости смеси.

Одним из основных способов решения задачи снижения расхода цемента – была замена части вяжущего измельченными природными или техногенными материалами, такими как шлаки, золы, измельченными кварцевыми песками, известняками и др.

Замена такими материалами части цемента в бетоне возможна в двух случаях. В-первых, для снижения «избыточной» прочности в низкомарочных бетонах. Во-вторых, в бетонах средней прочности, изготовленных с применением активированного различными способами цемента для компенсации повышения стоимости вяжущего [19].

На каждом этапе задача снижения расхода цемента решалась различными методами. Развитие и теоретическое осмысление некоторые из этих методов внесло заметный вклад в развитие бетоноведения. Так, анализ прак-

тического опыта «разбавления» портландцемента доменным шлаком позволил создать новую разновидность это вяжущего – шлакопортландцемент [81]. Он в ходе дальнейших исследований и практического использования обладает рядом значительных преимуществ в сравнении с обычным портландцементом, в частности, имеет более высокую водо- и сульфатостойкость, жаростойкость, пониженную экзотермию, способен набирать более высокую прочность в условиях тепловлажностной обработки.

В работе [39] высказывается мнение, что один из путей наиболее полного использования потенциала портландцементного клинкера является производство смешанных вяжущих путем повторного помола цемента с кварцевым песком, отсевом дробления гранита и известняка, а также гранулированных и отвальных шлаков. Такой технологический прием, по мнению Волженского А.В. и Попова Л.Н. [39] особенно эффективен при совместном помоле цемента с гранулированным шлаком в соотношении 1:1, так как позволяет получить быстротвердеющее вяжущее с активностью не ниже, чем у исходного портландцемента. При использовании кварцевого песка сходный результат достигается при соотношении 0,5:1 [39].

Использование песка для приготовления смешанного вяжущего на основе портландцемента путем их совместного помола было предложено еще в конце XIX века [39]. В России, у истоков этого направления стоял один из основоположников строительного материаловедения Н.А. Белолобский [24], который исследовал эффективность цемента, измельченного совместно с песком (песчаный портландцемент) и рекомендовал его для практического использования в строительстве.

В монографии [39] приводятся анализ исследований, выполненных в условиях острого дефицита цемента в период 30-50 годов прошлого века. Отмечается, в конце 30 годов был получен и использовался в строительстве не уступающий по основным характеристикам обычному цементу песчаный портландцемент при содержании кварцевого песка до 25%. Такой цемент имел меньшую водопроницаемость и усадку, благодаря чему рекомендовался для строительства гидротехнических сооружений.

Песчаный портландцемент служил основой для получения трехкомпонентного вяжущего, в состав которого помимо клинкера и практически инертного измельченного кварцевого песка входила еще пуццолановая добавка – трепела [142].

На основе представление о цементном камне как об искусственном конгломерате В. Н. Юнг предложил применительно к цементному камню термин «микробетон» и теоретически обосновал введение в состав цемента тонкомолотых добавок-микронаполнителей [141, 143, 144, 145].

Для компенсации снижения активности вяжущего при введении в его состав дисперсных наполнителей и пуццолановых добавок использовались

различные технологические приемы. В частности снижение расхода воды и использования более интенсивных методов уплотнения.

Калашников В.И. отмечает [63], что в работах, посвященных композиционным вяжущим низкой водопотребности, выполненных Баженовым Ю.М., Бабаевым Ш.Т., Комарым А.А., Батраковым В.Г., Долгополовым Н.Н. и другими, было доказано, что замена цемента в процессе помола ВНВ карбонатной, гранитной, кварцевой мукой до 50 % существенно повышает водоредуцирующий эффект. В/Т-отношение, обеспечивающее гравитационную растекаемость щебеночных бетонов по сравнению с обычным введением СП снижается до 13–15 % и более, прочность бетона на таком ВНВ-50 достигает 90–100 МПа. По существу, на основе ВНВ, микрокремнезема, мелкого песка и дисперсной арматуры можно получить современные порошковые бетоны. Высокая прочность обеспечивается наличием не только микрокремнезема или дегидратированного каолина, но и реакционно-активного порошка из молотой горной породы. По литературным данным, преимущественно вводится летучая зола, базальтовая, известняковая или кварцевая мука.

Минеральные добавки могут вводиться в значительных количествах – от 50 до 150 кг/м<sup>3</sup> [57].

Известно [137, что] структурная топология вяжущих с большим содержанием минеральных добавок определяет скорость твердения и свойства затвердевшего бетона.

Соломатов В.И., опираясь на разработанную им полиструктурную технологию бетона, развивает интенсивную (раздельную) технологию бетона, которая базируется на трех основных элементах [119, 120]:

- использование в рецептуре бетона добавок суперпластификаторов;
- введение в состав бетона инертных минеральных добавок, замещающих часть объема цемента;
- двухстадийное приготовление бетонной смеси – на первой стадии в турбулентном смесителе готовится растворная составляющая, которая на второй стадии в обычном бетоносмесителе смешивается с крупным заполнителем.

Высокий водоредуцирующий эффект суперпластификатора и более однородная смесь позволяют значительно повысить прочностные характеристики бетона [118]. Но основной целью интенсивной технологии было снижение расхода дефицитного в те годы цемента за счет его частичного замещения измельченным песком, известняком или другими горными породами [119].

Введение минеральной добавки в количестве выше оптимального содержания приводит к снижению прочности за счет снижения числа контактов между частицами клинкера [36]. При этом важную роль играет соотношение



размеров частиц клинкера и наполнителя. В работе [25] отмечается, что при введении в состав цемента минеральных добавок на основе инертных горных пород, повышающих прочность цементного камня, оптимальной является дозировка, не превышающая 8 %. Упрочнение, по мнению [25] авторов, происходит за счет введения в состав вяжущего материала с более высокой прочностью и модулем упругости, а также горных пород на процесс гидратации.

Каприелов С.С. считает, что при использовании минеральных добавок повышенной дисперсности они не должны обволакивать гидратные новообразования, что может снижать прочность контактов срастания [74].

Зоткин А.Г. [57], анализируя действие минеральных добавок (МД) на свойства бетона, классифицирует их на три группы:

- микронаполнители или инертные добавки (пылевидные отходы при дроблении горных пород и т.д.);
- активные МД с небольшой пуццоланической активностью (кислые золы ТЭС);
- высокоактивные добавки (микрокремнезем, природные пуццоланы).

Рассматриваются основные эффекты минеральных добавок обычной дисперсности в бетоне: микронаполняющий и пуццолановый. К последнему автор относит химическую активность по отношению к гидролизной извести. Минеральные добавки могут изменять водопотребность смеси. Проанализированы составляющие микронаполняющего эффекта и их зависимость от расхода цемента в бетоне. Приведены коэффициенты эффективности инертных добавок и зол ТЭС [57].

Дискуссии по поводу механизма действия активных и инертных минеральных добавок, в тот период, не позволили выявить значимость различных физико-химических процессов для повышения прочности цементного камня. Красный И.М. [78] считает, что кроме пуццоланического эффекта на процесс ускорения гидратации и повышение конечной прочности оказывает наличие центров кристаллизации в виде наиболее дисперсных частиц добавки. Власов В.К. [36, 37] отмечает, что роль этих дополнительных центров кристаллизации не велика, так как их действие должно проявляться преимущественно на ранних стадиях гидратации и выражаться в ускорении твердения в начальные сроки, а фактически, в бетонах с минеральными добавками отмечается значительное замедление набора прочности в этот период. Однако, замедление твердения вполне закономерно при введении большого количества малоактивной добавки, которыми являются практически все минеральные добавки, за исключением микрокремнезема. Вероятно, что дополнительные центры кристаллизации ускоряют твердение, но их положительное влияние не компенсирует полностью эффект снижения прочности за счет «разбавления» вяжущего менее активным компонентом.

Все представления о механизме влияния минеральных добавок, сформированные в работах [9, 10, 11, 17, 18, 21, 22, 24, 29, 30, 44] были верны, но действия их рассматривалось без учета их реологической активности. Многократное снижение вязкости предела текучести на порядки величин и уменьшение расхода воды в суспензиях с СП в 2-3 и более раз, показанное в работах В.И. Калашникова позволило объяснить механизм действия инертных минеральных добавок микрометрического уровня дисперсности в создании порошково-активированных бетонов нового поколения. Этот механизм исключается в реологии предельно-концентрированных, агрегативно-устойчивых дисперсных систем.

В монографии [19] разработаны научные и технологические аспекты получения многокомпонентных высококачественных бетонов с использованием добавок на основе природных и техногенных отходов. В этой работе предложена система показателей для комплексной оценки модифицирующих добавок и технологических условий на формирование прочности строительного раствора и бетона.

## 1.2. Технологии цементных бетонов и особенности их развития

В связи с повышением требований к архитектурному облику зданий, его многофункциональности в строительстве увеличивается потребность в возведении зданий и сооружений повышенной этажности со сложными архитектурно-планировочными решениями и в современных строительных материалах.

Облик современной архитектуры во многом формируют бетоны, в том числе современные рядовой прочности и высокопрочные с многофункциональными свойствами. Общим основным преимуществом таких бетонов является то, что на основе бетонной смеси высокой подвижности такие бетоны обладают высокой прочностью, трещиностойкостью, долговечностью и экономичны.

Цементные бетоны, обладая универсальными характеристиками (прочностью при сжатии 100–150 МПа, с высокой прочностью при растяжении, изгибе, трещиностойкостью, ударной вязкостью и длительной долговечностью, особенно в сложных условиях эксплуатации) востребованы мировой строительной индустрией. Положительные результаты в совершенствовании качественных характеристик цементных бетонов основаны на использовании многокомпонентных (8-12 компонентных) систем и сочетании в их составе различных, разного уровня зернистости и дисперсности, реологической, пуццолонической активности материалов.

Рецептуры многокомпонентных бетонов усложняются, поэтому требуется системный подход к выбору его составляющих. Здесь необходимо учесть их химический, минералогический, гранулометрический состав, а также вклад каждого компонента при решении многофункциональной задачи, связанной с выбором вяжущего, подготовкой исходных компонентов, их измельчением, точным дозированием, последовательностью введения компонентов в смесь, параметрами перемешивания, формованием, тепловой обработкой и т.д. [14, 17].

Предлагаются различные принципы совершенствования состава бетонов и способы улучшения его качества, т.е. технологию превращения цементных бетонов старого поколения в высокоэффективные малоцементные бетоны нового поколения [59, 66, 60, 67, 69, 70, 71].

Повышение прочности бетона было связано с разработкой высокоэффективных способов уплотнения, в соответствии с законом водо-цементного отношения: виброуплотнения, виброуплотнения с пригрузом, поличастотного виброуплотнения, виброштампования, вибропроката, центрифугирования, вибровакуумирования и т.п. Это были значительные эволюционные прорывы. Поэтому в эти годы в связи с развитием энергозатратных технологий появились бетоны нового поколения в 1,5-2 раза прочнее бетонов, изготовленных из пластичных смесей [135, 131].

Очередным этапом развития бетонов с 30-х годов XX века стало введение в их состав пластифицирующих добавок лигносульфонатов, позволивших повысить прочность, долговечность бетонов и обеспечили определенную экономию портландцемента. Это было началом революционного этапа в технологии пластично-деформированных бетонов. Дальше, вплоть до 90-х годов XX века лигносульфонаты усовершенствовались с помощью различной модификации, и хотя им на смену пришли СП нового поколения, они и в настоящее время остаются в стандартах ряда стран как пластификаторы бетонных смесей.

Однако важнейшим этапом в развитии бетонов является изобретение в 1969 году в Японии сильных пластификаторов на нафталинсульфонатной основе. Он характеризуется использованием рецептур бетонов старого поколения, модифицированных суперпластификаторами. Этот этап продолжается в настоящее время в России и в других странах, его следует отнести к переходному этапу в эволюции бетонов на пути к бетонам нового поколения. С использованием этих, и подобных ему суперпластификаторов на меламинсульфонатной основе, стали активно применяться высокопластичные бетонные смеси, изготовленные как на индивидуальном вяжущем – цементе, так и на композиционных вяжущих: шлакопортландцементах, с добавками золы, дисперсных минеральных наполнителей. Применение супер-

пластификаторов дало повышение прочности бетонов до 70-80 МПа и снизить расходы цемента до 20-30%. Но при этом достигнутые результаты могли бы быть существенно выше. Причина – использование бетонной смеси старой трехкомпонентной рецептуры (цемент, песок, щебень). В таких бетонах не хватало цемента, т.е. требовалось увеличивать его количество и, как результат, он совместно с водой увеличивал объем реологической матрицы. Для снижения расхода цемента в жирных бетонах он заменялся на 10-30% дисперсным наполнителем, но это не меняло структурной топологии бетона и его прочности. Если такую замену осуществляли в бетонах с расходом цемента 200-250 кг/м<sup>3</sup>, она практически не приводила к повышению прочности. Суперпластификаторы не пластифицировали «тощие» бетоны с малым количеством водно-дисперсной фазы, т.е. цементного теста. Пластификация возрастала с увеличением содержания цемента до 300-400 кг/м<sup>3</sup> и существенно увеличивалась в бетонных смесях с содержанием цемента до 500-600 кг/м<sup>3</sup>. Стало возможным уменьшать его содержание до 20-30% без снижения прочности.

Содержание молотых горных пород в бетонах находится в пределах от 40 до 110 % к массе цемента, увеличиваясь при уменьшении содержания цемента.

В современных цементных бетонах каменная мука может заменяться на 10-20% и более пуццоланическими добавками микрокремнезема, метакаолина и т.п.

Бетоны, содержащие суперпластификаторы, с высокой прочностью имели ряд существенных недостатков: большой расход цемента 800-1000 кг/м<sup>3</sup>, большую усадку, низкую трещиностойкость и высокую ползучесть и, поэтому не могли быть конструктивными. Дисперсные наполнители, с помощью которых можно было вместо цементно-водной дисперсии, обогащенной цементом, использовать цементно-минерально-водную, наполненную минеральным порошком, вводятся очень осторожно и в небольших количествах. Физико-химические основы пластифицирования (разжижения) дисперсных систем из минеральных порошков высокоселективными диспергаторами не были разработаны.

Условия дезагрегирования структурированных дисперсных систем с позиций термодинамических и механических вибрационных представлений были широко освещены ранее в работах Н.Б. Урьева при исследовании дисперсий на основе различных горных пород [125].

Физико-химические принципы диспергирования высококонцентрированных минеральных порошков различной природы были рассмотрены в многочисленных ранних работах кафедры ТБКиВ [89, 5, 6, 10].

Установлено, что эффективность широко применяемых ранее суперпластификаторов С-3, ЛСТ, Melment, Wiscoment, существенно уступает по

пластифицирующему действию современным суперпластификаторам на поликарбоксилатной основе, снижающих предел текучести дисперсий с объемной концентрацией твердой фазы 65-72% в 103-104 раза, что более существенно, чем при интенсивных вибрационных воздействиях на них.

Проведенные исследования экспериментально доказали достижение водоредуцирующих эффектов, равных 8-15 (800-1500%) в суспензиях оксидов металлов с СП СЗ, против 1,8-2,0 в цементных дисперсиях [10], т.е. гравитационная текучесть пластифицированных минеральных суспензий сохранялась при снижении воды в 8-15 раз! Установленные эффекты явились основой создания не только высокопрочных, особо высокопрочных и реакционно-порошковых бетонов с расходом цемента 600-700 кг/м<sup>3</sup>, но и малоцементных бетонов нового поколения. И для первых и для вторых использованы одни и те же принципы – это обогащение пластифицированных цементных суспензий дисперсным минеральным наполнителем, (каменной мукой из горных пород с увеличением объема водно-дисперсной суспензии, повышение доли тонкого песка для реологической устойчивости суспензии) [71].

Известно, что дисперсное армирование цементосодержащих материалов при помощи фибры может кардинально улучшать прочностные и деформативные свойства строительных материалов. Однако только оптимизация структуры фибробетонов при помощи научно обоснованных концепций может дать высокую технико-экономическую эффективность применения фибробетона.

Современные фибробетоны в своем составе эффективно сочетают дисперсную арматуру и порошки наполнителя, так как в этом случае на практике получен высокий дополнительный эффект от подобной рецептуры бетона.

Для производства дисперсно-армированных бетонов требуется экспериментально-теоретическое обоснование выбора вида фибры и синтеза оптимальной структуры при сочетании ее с порошковыми компонентами.

Установлены, характеристики фибр для эффективных тяжелых бетонов. Лучше применять высокомодульные волокна (стальные, стеклянные, базальтовые и др.), а для армирования легких бетонов эффективно использование низкомолекулярных синтетических волокон, которые в данном случае имеют ряд преимуществ перед другими неметаллическими: устойчивы в щелочной среде цементного камня, обладают высокой технологичностью [108].

Технология производства фибробетонов требует равномерного распределения дисперсного наполнителя в структуре материала. Однако добиться такого распределения не всегда просто.

Теоретически для исключения образования комков и выдергивания микроарматуры наилучшая геометрия фибры для бетона должна быть в форме гантели. Материал фибры должен полностью исключить коррозию.

Малоцементные реакционно-порошковые бетоны и фибробетоны, полученные в экспериментах С.В. Калашникова [137] и С.В. Ананьева [14] под руководством профессора В.И. Калашникова, обладают низким удельным расходом цемента на единицу прочности 3,3 кг/МПа, прочности при осевом сжатии и на растяжение при изгибе соответственно 200 МПа и 50 МПа.

Получен фибробетон с расходом цемента 616 кг/м<sup>3</sup> без микрокремнезема с прочностью 195 МПа, ( $\frac{Y_D}{R} = 3,16$  кг/МПа) [131] и фибробетон классов по прочности С165-С185 [125].

Особенностью составов современных малоцементных бетонов является наличие песка тонкой фракции 0,1-0,6÷0,1-0,4 мм, усиливающего реологическое действие цемента и суперпластификаторов, увеличивающего плотность суспензии и взвешивающую способность ее для предотвращения осадки зерен крупного песка и щебня в бетонной смеси. Содержание тонкого песка в щебеночных бетонах нового поколения может изменяться от 80 до 350% от массы цемента, в зависимости от расхода последнего.

Рецептура современных малоцементных бетонов предусматривает значительное снижение доли крупного или среднего песка и щебня до щебня 800-1000 кг/м<sup>3</sup>. В результате совершенствования рецептуры формируется топологическая структура, в которой с улучшенной реологией, обеспечивающей их большую пластичность и растекаемость. В топологической структуре щебеночных бетонов условно можно выделить три реологические матрицы по содержанию в их объеме высокодисперсных, тонкозернистых наполнителей и мелкого и крупного заполнителя [59]:

– основная высокодисперсная реологическая матрица I рода состоит из высокодисперсных частиц цемента, молотого наполнителя, микрокремнезема и воды;

– реологическая матрица II рода состоит из матрицы первого рода и тонкого песка;

– реологическая матрица III рода состоит из матрицы II рода и среднего или крупного песков.

Реологическая матрица второго рода – это порошковая или реакционно-порошковая (с МК) бетонная смесь, из которой могут быть получены высоко-прочные и сверх высокопрочные порошковые и реакционно-порошковые бетоны с прочностью 150-200 МПа. Прочность их зависит от granulometрии тонкого песка и его насыпной плотности в уплотненном состоянии. Чем меньше пустотность его, тем выше прочность бетонов. Тонкозернистые частицы песка фракций 0,1-0,6 мм в порошковой бетонной смеси раздвигаются друг от друга реологической матрицей первого рода по декартовым

осям координат. Среднее расстояние  $X$ , между центрами частиц, принятыми шарообразными, в соответствии с нашей формулой (для простой кубической упаковки) [15]:

$$X = 0,806 \cdot d \cdot \sqrt[3]{1/C},$$

где  $d$  – средний диаметр частиц тонкого песка;  $C_V$  – объемная концентрация тонкого песка в порошковой бетонной смеси [59].

Согласно проведенным ранее исследованиями [59], высокую текучесть смесей обеспечивает тонкий песок с расстоянием между частицами в диапазоне 40-55 мкм.

Реологическая матрица третьего рода – порошково-активированная песчаная смесь для получения песчаных (мелкозернистых) бетонов. Порошково-активированные щебеночные бетоны нового поколения можно получать на ее основе.

В этой матрице средний или крупный песок должны также иметь непрерывную гранулометрию, обеспечивающую максимальную плотность песка в уплотненном состоянии. Частицы песка – заполнителя, также как в предыдущем случае, раздвигаются матрицей II рода по направлению осей декартовой системы координат и образуют порошково-активированную песчано-бетонную смесь.

В порошково-активированных щебеночных бетонах нового поколения песок-заполнитель и щебень должны иметь непрерывную гранулометрию для получения высокой прочности бетонов с низким удельным расходом цемента на единицу прочности.

Принципы подбора песков и щебней для бетонов старого и нового поколения основаны на использовании материалов с оптимальной гранулометрией. В технологии производства бетонов необходимо различные фракции каждого вида заполнителей смешивать в определенных пропорциях для оптимизации структуры и свойств. Необходимо учитывать, что в составе бетонов нового поколения используется тонкий песок фр. 0,1-0,6÷0,1-0,4 мм, а поставщики обычно поставляют щебень двух фракций 5-10 мм и 10-20 мм или фракцию 5-20 мм. Как правило, и пески и щебни, предлагаемые на рынке имеют значительный разброс гранулометрического состава и содержат значительные минеральные и органические примеси. При производстве бетонов пески необходимо обогащать на гидроциклонах или разделять мех-ситами.

Только хорошо отмытые от примесей пески и щебни с заданной оптимальной гранулометрией, позволят наладить в России производство бетонов нового поколения, как малоцементных с рядовой прочностью, так и высокопрочных и особо высокопрочных.

Традиционно строительная химия в России поставляет суперпластификаторы старого поколения на нафталиновой основе. На этой основе в стране выпускаются огромное количество суперпластификаторов, которые модифицируются различными химическими добавками на больших и малых предприятиях. Реологическая эффективность этих суперпластификаторов существенно уступает гиперпластификаторам на поликарбоксилатной основе. Поликарбоксилатные гиперпластификаторы не осваиваются и поставляются в Россию из-за рубежа по очень дорогим ценам.

### 1.3. Цементные бетоны с низким удельным расходом цемента на единицу прочности

Современные песчаные бетоны отличаются от бетонов нового поколения, в первую очередь, меньшим количеством вяжущего (меньшей цементемкостью) и обязательной активацией компонентов. Технологии цементных бетонов предусматривает использование максимально эффективных суперпластификаторов типа Melflux, Melment и других. Только супер-и гиперпластификаторы (СП и ГП) последнего поколения дают ощутимый технический эффект, который не может быть достигнут при использовании известных отечественных добавок (С-3, поликарбоксильных пластификаторов и т.п.). Несмотря на достаточно высокую стоимость современных гиперпластификаторов более 500 тысяч руб. за тонну, их применение является экономически обоснованным не только при разработке высокопрочных бетонов.

Известны песчаные бетоны с удельным расходом цемента на единицу прочности у ПАПБ гораздо выше, чем у ПАЦБ [130]. Показатели свойств при этом в 2,5 раза выше и составляют 118 МПа. Удельный расход цемента на единицу прочности у ПАПБ значительно выше, чем у ПАЦБ. Песчаные бетоны с двумя гиперпластификаторами и с расходом цемента 265 кг и с избытком молотого микрокварца и отношение В/Ц равного 0,7 за 28 суток набирают прочность 47 МПа, согласно [40].

Для получения более высоких марок бетонов, как, например М900, согласно [40], осуществляется повышение расхода цемента до 378 кг/куб., т.е. на 114 кг/куб.м, что приводит к повышению прочности бетона до 95 МПа. Т.е. удельный расход цемента на единицу прочности существенно снижается до 4 кг/МПа.

По исследованиям [40], если сравнивать бетон с расходом цемента 385 кг/куб.м и использованием суперпластификатора Melflux 5581 (осадка конуса 25см) с получением в результате марки бетона М1100 с  $\rho_R^{уд} = 3,4$  кг/МПа, с бетоном, в состав которого входит дешевый российский пластификатор, то выясняется, что прочность последнего ниже на 25%,



и он дороже в 2 раза. Стоимость бетона с гиперпластификатором составляет 228 тыс. руб. за тонну, вместо 450 тыс.руб. за тонну. Очевидно, что выпуск бетона более высокой марки М 900, класса В70, является более экономически целесообразным, т.к. стоимость компонентов гиперпластифицированной бетонной смеси будет на 340 руб. меньше.

При использовании крупного карьерного песка с УУСТ №9 с отсеянной пылеватой фракцией менее 0,16 мм были получены самоуплотняющиеся порошково-активированные бетонные смеси с расходом цемента 337 кг/куб.м [40]. При отношении В/Ц=0,56 получилась самоуплотняющаяся смесь с осадкой конуса 26 см.

Содержание этого песка принимали таким, чтобы обеспечить необходимое содержание тонкого песка фр. 0,16-0,63, соответствующее для данного вида бетона, определяемое соотношением Пт/Ц=1,8. Недостаток песка заполнителя фр. 0,63-5,0 мм восполняется добавлением крупного песка фр. 0,63-5,0 мм. Уменьшение расхода воды на 8% приводит к существенному структурно-механическому переходу и бетонная смесь становится малопластичной [40]. При этом прочностные показатели в первые сроки твердения практически не изменяются. Плотность бетона снизилась, хотя количество капиллярных пор в бетоне уменьшилось. Понижение плотности бетона связано с дополнительным воздухововлечением. Бетон достиг прочности через 28 суток 70 МПа. Для получения самоуплотняющегося бетона переходного поколения с такой прочностью необходимо увеличить количество цемента до 600-650 кг/м<sup>3</sup>. Иначе бетонная смесь будет расслаиваться по сечению изделия (конструкции) [40].

Также был изготовлен состав практически при неизменном содержании компонентов [40], но с меньшим количеством воды для получения бетонной малопластичной смеси для заводской технологии I (марка бетонной смеси по пластичности П1). Прочность бетона оказалась выше на 11,6 %, чем прочность самоуплотняющегося бетона ПАПБ-163.

Были изготовлены составы, в рецептуру которых не входили ценоопределяющие добавки – микрокремнезем. Использовали 29 кг микрокварца в составе ПАПБ-162 [40], а не кремнезем, аналог состава ПАПБ-161. Результат – уменьшилось воздухововлечение, и, как следствие, плотность бетонной смеси увеличилась до 2370 кг/м<sup>3</sup>. Она получилась высокопластичной, полулитой с осадкой конуса 23см. Прочность бетона оказалась лишь на 10% ниже, чем в составе ПАПБ-161.

При использовании рецептуры порошково-активированного песчаного бетона без МК с малым расходом цемента 190 кг/м<sup>3</sup> [40] получена бетонная смесь с ОК = 6 см. Его прочностные показатели в испытаниях через 28 суток показали соответствие марке М 250.

Вывод можно сделать следующий, было показано [40], что цементный песчаный бетон может быть использован при условии достижения в нем высокой морозостойкости для изготовления фундаментов.

Предложена концепция формирования составов высокоэффективных бетонов от сверхпрочных самоуплотняющихся до рядовых с различной интенсивностью механического уплотнения (рис.1.1).

Она предусматривает трансформации реологических матриц, обеспечивающих рациональную реологию каждого состава. При этом микродисперсные и тонкозернистые компоненты реологической матрицы – каменная мука и очень мелкий песок замещают цемент по мере его уменьшения. При такой трансформации можно получать бетоны с низким удельным расходом цемента на единицу прочности.

В фибробетонах при содержании цемента 630 кг на кубометр бетона, фибры 2,5% по объему, прочность бетона может составить 155-172 МПа, а удельный расход цемента на единицу прочности 3,7-4,6 кг/МПа. Отмечаются также высокая прочность 155 МПа у мелкозернистого бетона при расходе цемента 606 кг/м<sup>3</sup>. Удельный расход цемента составил 3,9 кг/МПа [130].

Ориентиром в технологии бетонов могут служить показатели, достигнутые с развитых странах для высокопрочных бетонов 3,5-5 кг/МПа, с повышенной прочностью 5-6 кг/МПа.

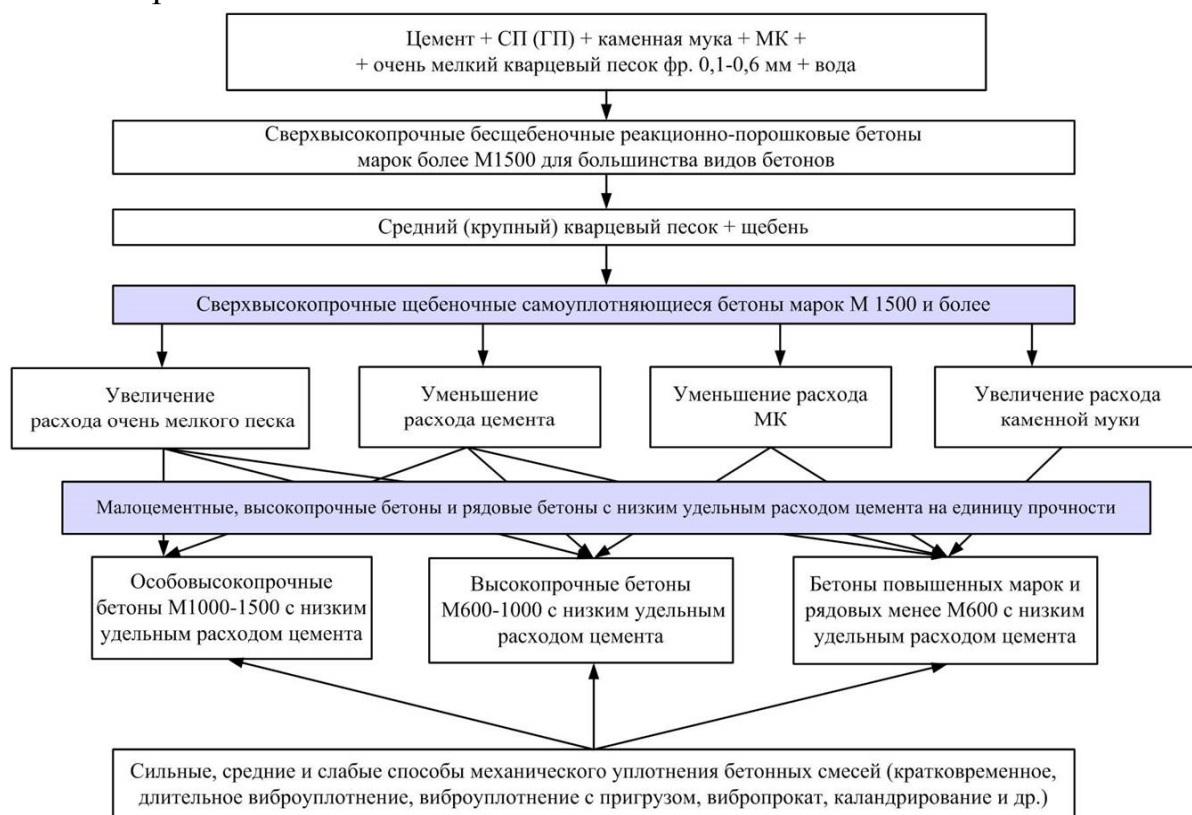


Рис. 1.1. Концепция формирования составов высокоэффективных бетонов от сверхпрочных самоуплотняющихся до рядовых с различной интенсивностью механического уплотнения

В составе щебеночных бетонов нового поколения предлагается дополнительно значительное количество микроразмерных наполнителей от 1 до 100 мкм. Добавки в смеси с цементно-водной пластифицированной дисперсией являются реологически-активными обязательными компонентами. Установлена эффективность наносиликатных кремнеземов – конденсированных, пирогенных и химически-осажденных. Показано, что механизм их действия связан не столько с нанометрическим зародышеобразованием на их поверхности предшественников кристаллов новообразований, а с химической реакцией с ними гидролизной извести с образованием прочного тоберморита, а при прогреве, и более прочных ксонотлита, трускотита с малым количеством гидратной воды [14].

В составе бетона нового поколения должен присутствовать тонкий песок фракции 0,1-0,6 мм, если его доля в песке-заполнителе достаточна для данной марки бетона.

Баженов Ю.М. и другие ученые разработали принципы подбора гранулометрии песка и щебня по насыпной плотности их в уплотненном состоянии являющиеся универсальными и при проектировании малоцементных бетонов [19].

На практике условием получения эффекта от ГП является его оптимальная дозировка, которая должна подбираться с проверкой сохраняемости расплыва суспензии. Иначе последует превращение высокопрочного самоуплотняющегося порошкового бетона в малопластичный с высокой пористостью и, практически, с двукратным увеличением удельного расхода цемента на единицу прочности [110].

В настоящее время высококачественные и современные бетоны классифицируются от назначения: высокопрочные и ультравысокопрочные бетоны [106], самоуплотняющиеся бетоны [105, 107], высококоррозионно-стойкие бетоны [110, 11, 115], реакционно-порошковые, в том числе, дисперсно-армированные бетоны (Reaktionspulver beton – RPB или Reactive Powder Concrete – RPC) [107, 11, 115,]. Такие бетоны отвечают самым высоким современным требованиям по прочности на сжатие и растяжение, трещиностойкости, ударной вязкости, износостойкости, коррозионной стойкости, морозостойкости.

Низкий расход цемента на единицу прочности является основным критерием подразделения бетонов на малоцементные и современные бетоны, бетоны переходного и старого поколения по следующим причинам.

#### 1. Техничко-экономические.

Высокопрочные (ВПБ) и сверхвысокопрочные (СВБ) бетоны с прочностью 100-200 МПа и выше – это редкоприменимые бетоны, которые не будут ускоренными темпами вводиться в основные объемы потребления бе-

тона при строительстве зданий и сооружений [133, 47, 40]. Далее при повышении использования ВПБ и СВБ для уникальных зданий и сооружений производство цементосодержащих бетонов старого поколения с удельными расходами цемента  $C_{R}^{уд} = 8-10$  кг/МПа будет сохраняться. Такие бетоны с прочностью 20-60 МПа рационально в короткие сроки заменить на высокоэкономичные бетоны нового поколения с  $C_{R}^{уд} \leq 4,5$  кг/МПа с расходами цемента на 1 м<sup>3</sup> бетона не более 150-300 кг вместо 300-600 кг. При такой стратегии дополнительных наращиваний объемов производства портландцемента и строительства новых цементных заводов с длительными сроками окупаемости и большими энергозатратами не потребуется.

## 2. Экологические.

Ограничения в строительстве новых цементных заводов – это исключение дополнительной эмиссии углекислого газа CO<sub>2</sub> в атмосферу от известняка и отходящих газов цементных печей, что является частичным решением экологической проблемы в регионах.

Исходя из вышесказанного, бетонами нового поколения являются не только высокопрочные и сверх высокопрочные, но и все порошково-активированные тяжелые песчаные и щебеночные бетоны с широким диапазоном прочностных показателей:

- бетоны рядовых марок с диапазоном прочности 15-60 МПа;
- бетоны с повышенной прочностью от 60 до 100 МПа;
- высокопрочные бетоны с прочностью от 100 до 150 МПа;
- сверхвысокопрочные бетоны с прочностью от 150-МПа и более.

Прочность таких бетонов различается в 8-10 раз, а расход цемента в 2-3 раза. Многокомпонентность этих бетонов определяется не только разнообразием химико-минералогического состава, но и уровнями дисперсности компонентов. Их объединяет наличие трех реологических матриц, а отличает – различное объемное содержание этих матриц в бетонах разных классов.

## 1.4. Реакционно-активные, армирующие и пластифицирующие добавки для получения цементных бетонов нового поколения

Развитие технологии бетонов проходило в основном эволюционным путем, в процессе которого отмечалось постепенное улучшение технико-строительных характеристик. Однако при внедрении в производство новых, более эффективных материалов и технологических приемов наблюдались революционные изменения, в процессе которых происходил значительный рост технико-строительных свойств бетона.

Как показывает практика выявление новых материалов и закономерностей, способных повысить эффективность технологии бетонов или улучшить технико-строительные свойства бетона является основой развития практического бетоноведения.

Внедрение в производство бетона суперпластификаторов, а затем и гиперпластификаторов совместно с микрокремнеземом позволило повысить прочность, долговечность и другие свойства в несколько раз. В связи с этим в научно-технической литературе появилось понятие «бетоны нового поколения», хотя смысл понятия «наполнение» у различных авторов отличалось.

Каприелов С.С. [76] считал, что для получения бетона нового поколения необходимо совместное использование суперпластификатора и микрокремнезема или комплексами на их основе. Он указывал [76], что применение этих добавок позволяет получить бетоны с уникальными характеристиками: высокой и сверхвысокой прочностью (80-120 МПа), низкой проницаемостью (W16-W20), высокой коррозионной стойкостью при подвижных смесях (ОК=8...16 см). Отмечалось, что достижения таких характеристик бетона возможно при расходе цемента в пределах от 500 до 550 кг/м<sup>3</sup>, микрокремнезема от 15 до 20 % и суперпластификатора на нафталинформальдегидной основе 1,5...2 %.

Основной принцип получения реакционно-активных порошковых бетонов, известен [76], – обеспечение однородности структуры путем исключения крупного заполнителя, уплотнение смеси за счет оптимизации гранулометрического состава, использование давления и повышенной температуры в процессе твердения.

Концепция бетонов будущего, изложенная в Каприеловым С.С. [76] включает в себя:

а) высокие физико-технические характеристики бетонов: класс по прочности В40...В80, низкая проницаемость для воды (W12...W20) и газов, низкая усадка и ползучесть, повышенная коррозионная стойкость и долговечность;

б) доступная технология производства бетонных смесей и бетонов с вышеуказанными характеристиками, основанная на использовании традиционных материалов и сложившейся производственной базы.

Эта концепция была подвергнута критике В.И. Калашникова [61, 62, 63, 64], который считает, что для получения бетонов будущего необходимо отказаться от использования традиционных рядовых сырьевых материалов и модернизировать существующую технологию.

Основные принципы для выбора бетонов нового поколения, по мнению В.И. Калашникова, заключаются в увеличении числа компонентов бетона с 4-5, в традиционных бетонах до 7-8. Причем основой успеха модернизации

технологии бетонов на первом этапе должно стать создание производственной базы получения качественных фракционированных заполнителей и наполнителей.

Эмпирический опыт производства бетонов, накопленный за полтора века использования этого материала, показал, что активные (пуццолановые) и инертные минеральные добавки позволяют, не только уменьшить расход клинкера, но существенно повысить технологические и эксплуатационные свойства бетонов.

Вопрос классификации минеральных добавок исследовался различными учеными. Каприелов С.С. в работе [74] подразделял минеральные добавки на 5 групп (табл.1.1).

Т а б л и ц а 1 . 1

Классификация и свойства минеральных добавок по [74]

Классификация	Химический и минералогический состав	Физические характеристики
1	2	3
1. Обладающие вяжущими свойствами: – быстроохлажденные шлаки	В основном силикатное стекло (аморфный кремнезем), содержащее оксиды кремния, кальция, магния, алюминия. Кристаллические компоненты могут присутствовать в небольшом количестве	Представляет собой гранулы и содержит 5-15 % влаги. Перед применением высушивается и измельчается до частиц размером менее 45 мкм, частицы имеют шероховатую поверхность. Удельная поверхность 350-500 м <sup>2</sup> /кг
2. Обладающие вяжущими свойствами: – высококальциевые золы-уноса (Са>10 %)	В основном силикатное стекло (аморфный кремнезем), содержащее оксиды кальция, магния, алюминия. Кристаллические компоненты в виде кварца и СзА могут присутствовать в небольшом количестве. Могут присутствовать свободная известь и периклаз. Углерода обычно меньше 2 %	Содержит от 10 до 15 % частиц размером более 45 мкм. Большая часть частиц имеет сферическую форму с диаметром 20 мкм. Поверхность частиц в основном гладкая, но не такая чистая, как у низкокальциевых зол-уноса. Удельная поверхность 300-400 м <sup>2</sup> /кг
3. Обладающие высокой пуццолановой активностью: – микрокремнезем – золы рисовой шелухи	Состоит в основном из микрокремнезема некристаллической (аморфной модификации) Состоят в основном из кремнезема некристаллической (аморфной) модификации	Порошок, состоящий из сферических частиц диаметром менее 0,5 мкм. Удельная поверхность ~ 20000 м <sup>2</sup> /кг. Частицы размером менее 45 мкм, но имеющие пористую поверхность. Удельная поверхность ~ 60000 м <sup>2</sup> /кг

Продолжение табл. 1.1

1	2	3
4. Обладающие нормальной пуццолоановой активностью: низкокальциевой золы-уноса (СаО~10 %)	В основном силикатное стекло (аморфный кремнезем), содержащее оксиды алюминия и железа. Кристаллические компоненты в основном в виде кварца, муллита, магнетита в небольшом количестве. Углерода обычно менее 5 %, но иногда может быть 10 %	Содержит от 10 до 15 % частиц более 45 мкм. Большая часть частиц имеет сферическую форму с диаметром около 20 мкм. Удельная поверхность 250-350 м <sup>2</sup> /кг
5. Прочие: – медленно охлажденные шлаки	Содержат в основном кристаллические силикатные минералы и небольшое количество некристаллических компонентов	Дополнительно измельчаются для придания вяжущих или пуццолоановых свойств. Измельченные частицы имеют шероховатую поверхность

Причиной значительного повышения характеристик бетона, по мнению [76] является действие трех факторов: изменения баланса кристаллогидратов в структуре цементного камня, соотношения между капиллярными и гелевыми порами в пользу последних, а также упрочнения зоны контакта цементного камня с заполнителем. Однако, это не полное влияние минеральных добавок. Упущен один из важнейших факторов воздействия – снижение содержания воды за счет размельчения добавок и получения высокоплотной структуры бетонов. А высокая плотность при прочих равных условиях «носитель» высокой прочности.

Природные минеральные добавки осадочного происхождения, к которым относятся опоки, трепелы, диатомиты, а также глиежи используются в основном для получения пуццолоановых цементов, которые характеризуются замедленным твердением, повышенной водопотребностью и низкой морозостойкостью [18].

Причиной повышенной водопотребности кремнистых пород – трепелов, диатомитов, опок является их происхождение – они образовались в результате накопления, а в ряде случаев метаморфизма панцирей микроскопических водорослей – диатомий, структура, которая характеризуется высокой микро- и наноразмерной пористостью. Эти породы сложены в основном опалом и кристаболитом [79].

Основная неразрешимая проблема состоит в том, что никакие СП и ГП не в состоянии пластифицировать суспензии опок, трепелов и диатомитов. Эти кремнеземы являются реологически не активными. Поэтому задача состоит в выявлении максимально-возможного количества добавки, при котором разжижающее действия СП и ГП уменьшается незначительно

Одним из способов управления усадочными деформациями и трещинообразованием является армирование бетона волокнами. В настоящее время для дисперсного армирования бетонов применяют высоко- и низко модульные волокна: металлические (стальные), минеральные (стеклянные, базальтовые, корундовые), полимерные – (акрило-нитрильные, полиамидные, полипропиленовые и др.), стеклянные и высоко- и низко модульные волокна различной длины и поперечного сечения (табл.1.2) [21, 109, 106].

Т а б л и ц а 1 . 2

Классификация волокон и бетонов, получаемых на их основе

Виды дисперсно-армированных бетонов	Международное название	Характеристика используемых волокон
Фибробетон с армированием натуральными волокнами	Natural Fiber Reinforced Concrete (NFRC)	Натуральные волокна: сизаль (лубяное волокно), кокос, бамбук, джут
Сталефибробетон	Steel Fibre Reinforced Concrete (SFRC)	Металлические волокна: из холоднотянутой проволоки или листовой стали, с анкерами в виде отгибов, зигзагообразной формы
Стеклофибробетон	Glass Fiber Reinforced Concrete (GFRC)	Стекловолокна: стекло E, стекло S
Фибробетон с армированием синтетическими волокнами	Polymer Fiber Reinforced Concrete (PFRC)	Синтетические волокна: полиэтилен, полиэстер
Фибробетон с армированием углеродными волокнами	Carbon Fiber Reinforced Concrete (CFRC)	Углеродные волокна: карбон, арамид (кевлар)
Фибробетон с армированием смешанными видами волокон	Multiscale-Scale Fiber-Reinforced Concrete (MSFRC)	Смешанные виды волокон разной длины

Наряду с повышением трещиностойкости, армирующие волокна улучшают и другие механические характеристик бетона – ударостойкость, прочность на растяжение и изгиб, а также способствуют повышению стойкости бетона к воздействию агрессивной среды и др.[105 -110].

В работе [21] отмечается, что наибольший эффект достигается при использовании смешанных видов волокон, например фиброволокон одного вида, но разных размеров или использование двух и более видов фибры.

Одновременное использование стальных волокон разной длины способствует сокращению количества как микро-, так и макротрещин [21]. Однако стальные волокна подвергаются коррозии. В связи с этим в последнее десятилетие возрос интерес к использованию разных по своей природе волокон.

Совместное использование для армирования стальных и полипропиленовых волокон показало, что бетон обладает высокой долговечностью в



условиях пониженных температур, агрессивного воздействия водных растворов, благодаря тому, что на стадии структурообразования происходит перераспределение напряжений при пластической усадке от наиболее опасных зон на весь объем материала; а в процессе эксплуатации — замедление темпов роста трещин, снижение концентрации напряжений в области микродефектов, выравнивание и перераспределение напряжений в структуре бетона между его составляющими [ 21, 11].

Присутствие моноструктурной полипропиленовой фибры в бетонах и растворах устраняет образование усадочных трещин на раннем этапе на 60–90 % [11]. Применение волокон с коаксиальной структурой, имеющей ядро и оболочку, способствует увеличению поверхностной энергии волокна, улучшению сцепляемости волокон с цементным камнем, повышению прочности при растяжении бетона, но приводит к значительному удорожанию бетона [115].

Важным положительным свойством полипропиленовой фибры является ее способность в условиях пожара плавиться и образовывать каналы для выхода пара, выделяющегося при высокой температуре из цементного камня, что значительно повышает пожаростойкость высокопрочного бетона [110].

Самыми экономичными волокнами, не вызывающими коррозию бетона, являются стеклянные и минеральные волокна. Технология получения щелочестойких стеклянных волокон достаточно трудоемка и сопряжена со значительными затратами, поэтому они не нашли широкого применения [90].

Исследованиями [100, 113] установлено, что все минеральные волокна независимо от химического состава вступают в химическое взаимодействие с гидролизной известью. По реакционной активности по отношению к СаО минеральные волокна делятся на: бесщелочное> щелочное> кварцевое> базальтовое> циркониевое.

По коррозионной стойкости базальтового волокна в цементных матрицах существуют противоречивые данные, что создает затруднение для широкого использования бетонов, армированных базальтовым волокном в строительстве. В свою очередь результаты испытания бетона с базальтовым волокном, проведенные НИИЖБ показали, что он не уступает по своим характеристикам бетону с стеклянным волокном [32].

Из природных волокон в технологии строительных материалов широко используется асбест-хризотилевое волокно при изготовлении асбестоцементных изделий – шифера, плоских облицовочных листов, напорных и безнапорных труб и т.д. Использование этого волокна позволяет получить тонкостенные изделия с высокой прочностью при сжатии и изгибе. Как правило, содержание асбеста в асбестоцементе не превышает 10-15 %. Асбест-хризотил представляет собой водный гидросиликат магнезия  $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

в виде наноразмерных трубок с внешним диаметром 20 нм, прочность которых на разрыв составляет 600...800 МПа. Достоинство хризотила состоит в том, что он не дает реакции с продуктами гидратации цемента и не превращается в другие соединения. Это доказано 100-летней практикой использования асбестоцементных изделий.

Известен опыт использования добавки асбест-хризотила при изготовлении асфальтобетона [99], а также в гидроизоляционных дегтебетонных смесях [47].

По данным [132 – сослаться на что-то весомое] Россия занимает первое место в мире по добыче асбест-хризотила, поэтому его применение при изготовлении трещиностойких и долговечных малоцементных бетонов экономически более предпочтительно в сравнении с другими минеральными волокнами.

Минеральный и химический состав диатомита сходен с составом дорогостоящей минеральной добавки микрокремнезема. Основу диатомита составляет аморфный кремнезем, образовавшийся из кремнистых остатков диатомовых водорослей, но в сравнительно меньшем количестве 70-80 %, что и обуславливает его меньшую реакционную способность. При определенных условиях – термическая активация в результате обжига [116], щелочная активация [43-48] – диатомит несущественно уступает по своему действию микрокремнезему.

В настоящее время основное применение в России диатомит находит при производстве теплоизоляционных изделий, а в США – при производстве фильтрующих материалов (табл. 1.3) [7].

Т а б л и ц а 1 . 3

Области использования диатомита по данным [95]

Материалы	Материалы, произведенные из диатомита, %	
	США	Россия
Фильтрующие материалы	68	< 1
Сорбенты	14	< 1
Наполнители	12	< 1
Тепловая изоляция	3	96
другие	3	< 1

По данным геологической службы США только в 2004 году общемировое производство диатомита составило  $2 \times 10^6$  тонн [7]. При этом основными производителями являются США – 635 тонн, Китай – 370 тонн, Россия – 80 тонн, и остальные приходятся на другие страны.

## 1.5. Экологические аспекты использования хризотила в производстве строительных материалов на основе цементных вяжущих

В России хризотил используется уже более 100 лет, и по сравнению со многими другими веществами и материалами его использование в различных отраслях промышленности не служило причиной распространения тех или иных заболеваний.

В настоящее время только шифер на основе хризотила в России выпускают 6 крупных предприятий:

1. ОАО «Себряковский комбинат асбестоцементных изделий» (Волгоградская область);
2. ОАО «Белгородасбестоцемент» (Белгородская область);
3. ОАО «ЛАТО» (Республика Мордовия);
4. ОАО «Ульяновскшифер» (Ульяновская область);
5. ОАО «Асбестоцемент» (Челябинская область);
6. ЗАО «Народное предприятие «Сухоложскасбоцемент».

Общая производственная мощность в России на 01.01.2002 г. по шиферу составляла 3962 млн условных плиток. В эксплуатации находилось 109 технологических линий, в том числе 85 по производству листов и на сегодняшний день российскими нормативами шифер не запрещен.

Некоторый спад производства, обусловлен общей конъюнктурой рынка стройматериалов (рис. 1.2).

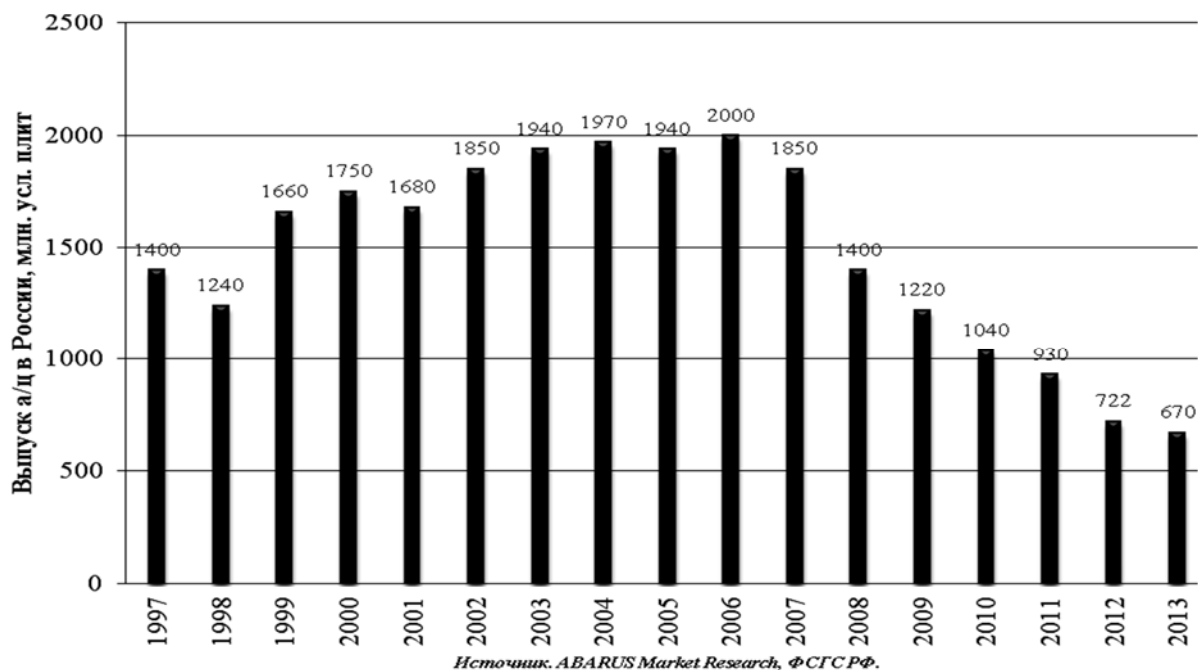


Рис. 1.2. Динамика производства асбестоцементных листов в РФ, 1997–2010 гг. (прогноз), млн условных плит Источник. ABARUS Market Research, ФСТС РФ

Специалисты выделяют две крупные группы асбеста – амфиболовую и хризотилую. Результаты многочисленных авторитетных исследований показывают, что амфиболовая группа асбеста, которая не используется в России, представляет наибольшую опасность для здоровья человека. Обладая кислотостойкостью амфиболовый асбест, практически, не выводится из легких и, как следствие, оказывает вредное воздействие на организм. В настоящее время добыча и использование амфиболового асбеста запрещена во всем мире.

Согласно данным последних исследований, проведенных тремя ведущими токсикологическими лабораториями в Швейцарии, Германии и США доказано, что хризотил является самым безопасным волокном среди аналогичных минералов и искусственных заменителей (целлюлоза, волокно арамида и керамическое волокно), так как быстрее всех волокон выводится из организма [52, 124, 9].

Глубокое различие между хризотилом, и всеми другими типами, называемыми вместе амфиболами, заключается в том, что хризотил растворяется в кислоте, в то время как амфиболы являются кислотостойкими. И это имеет принципиально важный эффект на потенциал возможного заболевания [91, 90].

Когда мы дышим, некоторое количество пыли и бактерий может проникнуть через наш нос и горло в воздушные ходы. Большая их часть затем оседает на стенках бронхов, которые покрыты липкой слизью, а затем выкашливается или выплевывается, или же проглатывается.

Но если они проникают в легкие, то защитой от них служат особые белые клетки, называемые макрофагами, которые действуют как мусорщики и двигаются по легочному пространству, очищая всю пыль и уничтожая микробов, которых они обнаруживают. Это происходит путем поглощения частиц целиком, а затем или растворения их, или перемещения их с воздушного пути.

Это все замечательно для частиц, но проблема с волокнами заключается в том, что они могут проходить через воздушные ходы при продольном расположении, а затем достигать легочной ткани, альвеол, и являются слишком длинными, чтобы быть поглощенными целиком.

Когда макрофаг поглощает частицу, он пытается растворить ее. Одной из его наиболее важных задач является разрушить бактерии, и для макрофага бактерия эквивалентна прекрасному куску «мяса». Макрофаг выделяет дигестионные соки, точно так же, как это происходит в желудке, и эти соки являются в высокой степени кислотными. Этот уровень кислотности соответствует рН4.

Волокно хризотила будет успешно разрушено макрофагом, остатки будут подобраны другим макрофагом, и процесс повторится до тех пор, пока

волокно не будет уничтожено целиком. Но если это волокна крокидолита, амозита, керамического волокна или целлюлозы, то они очень длительное время, до нескольких лет, будут оставаться в легких, вызывая патологические изменения.

Международное Агентство по Исследованию Рака (МАИР) входит в состав Всемирной Организации Здравоохранения, ВОЗ. Главное направление работы МОИР заключается в организации и проведении исследований относительно выявления причин возникновения раковых заболеваний у людей, механизма действия канцерогенеза, а также содействие в развитии научного подхода по регулированию случаев возникновения раковых заболеваний [1].

В монографиях МАИР том 1-83, установлен перечень всех веществ, смесей, а также обстоятельств воздействия оцененных к определенному моменту как относящихся к «Группе 1» (канцерогенные вещества для человека) [1].

Данный перечень в последний раз был обновлен 28 апреля, 2004 года. На сегодняшний день он содержит более 90 веществ, смесей, классифицированных в «Группе 1 – канцерогены для человека». Эти 90 веществ разделены на три раздела: «Вещества и группы веществ»; «Смеси»; «Обстоятельства воздействия».

Следует отметить, что слово «асбест» является общим коммерческим термином, который охватывает две совершенно разные группы волокнистых силикатов: серпентин и амфиболы. В связи с возрастающим количеством последних фактов относительно четкого описания опасности хризотил-асбеста от различных видов амфиболовых асбестов, пришло время лучше дифференцировать характеристики опасности, связанные с двумя этими группами асбестов.

Действующая на данный момент классификация МАИР не содержит такую дифференциацию разных видов асбеста, однако, исследования, проводимые на протяжении многих лет относительно оценки риска его видов, подтвердили, что риск, связанный с использованием хризотил-асбеста, отличается от такового для амфиболов. Фактически, амфиболовые асбесты, такие как крокидолит и амозит вызывают на порядки больше значений возникновения заболеваний у человека, чем волокна хризотил-асбеста, при использовании в одинаковых условиях воздействия. Последний анализ воздействия тремолита в Либби, штат Монтана показал, что данный амфибол асбест вызывает возникновение заболеваний в 1000 раз больше, чем хризотил-асбест при использовании при одинаковых условиях.

В конце концов, сейчас общепризнанно, что более длительное время нахождения (биоперсистенция) в легких амфиболовых волокон является од-

ним из ключевых факторов их высокой патогеничности по сравнению с хризотилом сопротивление (в ссылки Wagner & Pooley, 1986; Albin et al, 1994). Последние количественные обзоры, которые анализировали данные из имеющихся эпидемиологических исследований с целью определения воздействия асбеста в зависимости от видов волокон, подтвердили различие в риске между хризотилом и амфиболами. (Hodgson & Darnton, 2000; Berman & Crump, 2004). Недавно опубликованные экспериментальные исследования по биоперсистенции (Bernstein et al, 2003; 2004; 2005) представляют сильную поддержку для эпидемиологической дифференциации между хризотилом и амфиболами.

Более того, множество эпидемиологических исследований (Liddell, McDonald, 1997) показали, что применение хризотила при существующих уровнях воздействия на рабочих местах в (~1 в/мл, 8 часов, средневзвешенная величина), как установлено Группой Экспертов, созданной ВОЗ в Оксфорде (1989 г.) не приводит к повышенному риску возникновения раковых заболеваний.

Следует отметить, что на сегодняшний день регулирование в области применения хризотила в производственной среде значительно улучшилось. Таким образом, вместо концентраций (50-100 волокон/см<sup>3</sup>), которые имели место раньше, на сегодняшний день снизилась до 1 волокно/см<sup>3</sup> и ниже. Амфиболы, конечно же, должны быть вообще исключены. Более того, масса фактов на сегодняшний день показывает, что хризотил может быть использован безопасно. Хризотил, используемый в цементных изделиях, таких как водопроводные трубы, шифер, листы обеспечивает многофункциональность продукта, которая может выдержать воздействие высоких температур, различных погодных условий, по приемлемой цене. Для развивающихся стран в случае, если они будут лишены таких изделий, это будет стоить потерей жизней, нежели их спасением.

## 1.6. Сравнение хризотиловых волокон с другими волокнистыми материалами

Безасбестовые волокнистые материалы, как искусственные (ПВА, стекловолокно, керамическое волокно), так и изготовленные на основе других натуральных материалов (целлюлоза, базальтовое волокно) используются как заменители хризотила. В промышленно развитых странах они находят повсеместное применение в тех же областях, где применяется хризотил. Существует совокупность показателей конкурентоспособности таких материалов, как цена, технические характеристики, легкость применения, смешивания, совместимость с другими материалами, долговечность, и т.п. [130].

Однако ни одно из этих волокон не способно заменить хризотил асбест по совокупности своих характеристик. Однако некоторые заменители используются в тех областях, где хризотил асбест не может использоваться (например, высокотемпературные огнеупорные материалы) [124].

По сравнению с асбестом, доказательства биологической активности волокон-заменителей стали появляться совсем недавно. За исключением очень ограниченного количества материалов (например, минеральная вата), еще предстоит провести эпидемиологические исследования с целью определения возможной опасности таких материалов для здоровья человека.

Однако недавно опубликованные результаты экспериментов на клетках, тканях животных показывают, что все изученные материалы обладают определенным уровнем биологической активности, т.е. негативно влияют на организм. [91, 90].

Результаты исследований предполагают, что производство и использование заменителей должно также контролироваться в части уровня запыленности, в особенности для материалов, имеющих длинные волокна. [9].

Результаты проведенных исследований трех ведущих токсикологических лабораторий в Швейцарии, Германии и США демонстрируют что, полупериод очистки легких от волокон хризотила, т.е. количество суток необходимых для удаления 50% волокон, остающихся в легких после окончания периода воздействия составляет приблизительно 15 дней.

Хризотил также сравнили с наиболее широко используемыми искусственными волокнами-заменителями. В результате были получены убедительные доказательства опасности заменителей, производители которых представляют их как "экологически чистые": керамическое волокно имеет период полураспада 60 дней, арамидное волокно до 90 дней, целлюлозное волокно более 1000 дней, амфиболовый асбест (амозит) около 466 дней [30].

Применение асбеста сдерживается антиасбестовой кампанией, целью которой является дискредитация этого сырья. Конкуренция со стороны производителей альтернативных материалов – это основная причина антиасбестовой кампании, которая возникла и активно проводится в странах, не имеющих собственных месторождений асбеста, но имеющих мощную химическую и металлургическую промышленность, производящую заменители. В проведении антиасбестовой кампании используются огромные финансовые средства транснациональных концернов.

Противники асбеста сознательно вводят в заблуждение общественное мнение стран о вредности асбеста, не делая различия между различными его видами. Хотя известно, что асбест – это собирательное товарное название для целой группы минералов сходных по своим свойствам, но совершенно различных по химическому составу и степени влияния на организм человека.

По определению, торговая война сталкивает экономические субъекты друг с другом с целью определить, какой из них завоюет решающие доли рынка насколько возможно быстро, в ущерб другому. В случае хризотил-асбеста это война, развязанная главными международными монополиями, теми же самыми, которые извлекали выгоду из асбеста до совсем недавнего времени, не беспокоясь о том, как он использовался, и которые покинули сектор при первом признаке тревоги, главным образом, чтобы ускользнуть от своей ответственности перед жертвами своего неправильного использования асбеста. Для того чтобы избежать судебных процессов и действовать в соответствии со своими обязательствами, продолжая получать прибыли, они начали применять заменители асбеста без какой-либо заботы о возможных рисках при их использовании или о последствиях, вытекающих из качества продукции, предложенной на рынок, просто заявляя, что она является менее опасной.

Что касается чрезмерной цены на эту новую продукцию для развивающихся стран и эффекта задержки развития инфраструктуры, являющейся жизненно важной для соответствующих народов, то это их не беспокоит.

Позиция Правительства РФ по использованию хризотила отражена в Постановлении Правительства Российской Федерации от 31 июля 1998 г. № 869 г. Москва

В последние годы ряд стран не вполне обоснованно запрещает применение хризотилового асбеста и изделий на его основе. При этом не принимается во внимание, что этот материал более ста лет используется человеком во многих сферах жизнедеятельности благодаря своим природным свойствам.

Основываясь на практике многолетнего использования хризотилового асбеста в России, исследованиях Российской академии медицинских наук и рекомендациях Международной организации труда об охране труда при использовании асбеста, Российская Федерация считает:

– принятые запреты применения асбеста в ряде стран основаны на медико-биологических и статистических данных по асбестообусловленным заболеваниям, вызванным использованием, в основном, асбест-амфиболовой группы, и не учитывают национальных социально-экономических интересов, результатов научных исследований и научно-технических достижений последних лет в области производства и использования хризотилового асбеста;

– излишне поспешный и необоснованный отказ от использования хризотилового асбеста не имеет достаточных медико-биологических обоснований и может повлечь за собой серьезные негативные последствия для экономики целого ряда стран.



Российская Федерация поддерживает положения Конвенции Международной организации труда 1986 года №162 "Об охране труда при использовании асбеста" и считает, что соблюдение требований указанной Конвенции с одновременным осуществлением комплекса организационно-технических мер по контролю за использованием хризотилового асбеста и изделий на его основе гарантирует безопасность его применения для людей и окружающей среды.

В проекте стратегии развития промышленности строительных материалов Правительства Российской Федерации на период до 2020 года хризотилцементные изделия признаны основными (базовыми) в строительстве, повсеместное внедрение которых будет содействовать прогрессу отрасли и совершенствованию технологии цементных композиционных материалов [103].

## Глава 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Характеристика используемых материалов

В качестве вяжущего использовались бездобавочные цементы класса прочности ЦЕМ I 42,5 Н производства ОАО «Мордовцемент», ОАО «Вольскцемент», ЗАО «Ульяновскцемент, ОАО «Красноярск». Характеристики, свойства, химический и минералогический состав цемента по ГОСТ 10178-85 приведены в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2 . 1

Физико-технические характеристики и минералогический состав цемента

Наименование цемента / изготовитель	S, м <sup>2</sup> /кг	НГ, %	Сроки схватывания, час-мин.		Активность через 28 сут, МПа		Минералогический состав, %			
			начало	конец	R <sub>сж</sub> <sup>28</sup>	R <sub>изг</sub> <sup>28</sup>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
ЦЕМ I 42,5 Н ОАО «Мордовцемент»	283	25,0	1-30	2-30	49,2	7,5	62	19	5	11
ЦЕМ I 42,5 Н ОАО «Вольскцемент»	325	25,5	2-45	3-50	52,1	7,6	58	19	5	15
ЦЕМ I 42,5 Н ЗАО «Ульяновскцемент»	305	26,0	1-30	4-20	50,2	7,6	57,9	16,3	7,8	13
ЦЕМ I 42,5 Н ОАО «Красноярск»	320	25,2	2-35	4-50	52,5	6,3	55-60	14-18	7-8	14-16

В качестве мелкого заполнителя для бетонных смесей использовались пески «Ртищевского», «Русеевского», «Чаадаевского» карьеров Пензенской области, «Ивано-Хромцовского» карьера Ивановской области. Испытания проводились по ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия». Результаты испытаний представлены в табл. 2.2.

Т а б л и ц а 2 . 2

## Характеристики мелких заполнителей

Сито	м, г	$a_i$ , %	$A_i$ , %	$M_{кр}$	Насыпная плотность $\rho_{нас}$ , кг/м <sup>3</sup>	Истинная плотность $\rho_{ист}$ , кг/м <sup>3</sup>	Пустот- ность, %	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Песок №1 Ртищевского карьера								
5	0	0	0	2,31 (Средний)	1650	2610	36,8	0,1
2,5	0	0	0					
1,25	133	13,3	13,3					
0,63	300	30	43,3					
0,315	355	35,5	78,8					
0,14	175	17,5	96,3					
Песок №2 Русеевского карьера								
5	3	0,3	0,3	1,97 (Мелкий)	1515	2550	40,5	0,8%
2,5	10	1	1,3					
1,25	22	2,2	3,5					
0,63	123	12,3	15,8					
0,315	638	63,8	79,6					
0,14	175	17,5	97,1					
Песок №3 Чаадаевский песок								
5	0	0	0	1,78 (Мелкий)	1520	2510	39,4	1,5%
2,5	1	0,1	0,1					
1,25	5	0,5	0,6					
0,63	100	10	10,6					
0,315	610	61	71,6					
0,14	240	24	95,6					
Песок №7 Ивано-Хромцовский								
5	0	0	0	2,93 (Крупный)	1490	2700	44,8	1,2%
2,5	147	14,7	14,7					
1,25	121	12,1	26,8					
0,63	332	33,2	60					
0,315	327	32,7	92,7					
0,14	62	6,2	98,9					

График зернового состава природного песка, соответствующего ГОСТ 26633-91 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия», представлен на рис. 2.1.

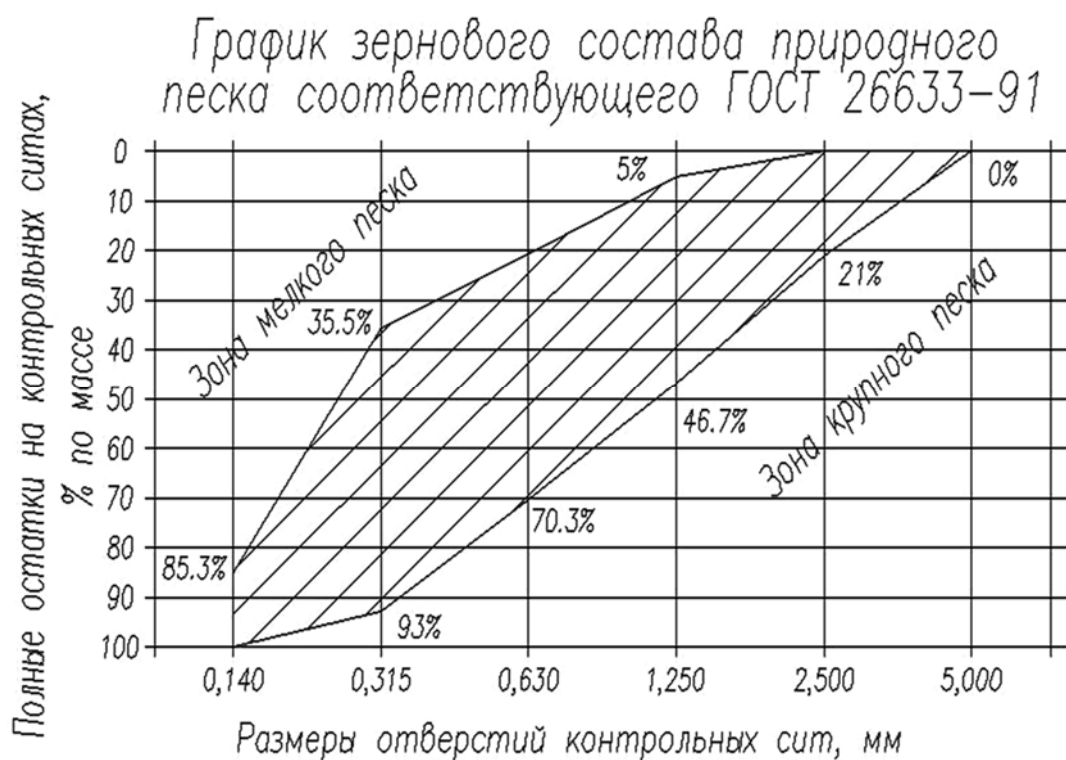


Рис. 2.1. График зернового состава природного песка соответствующего ГОСТ 26633-91

В качестве активной минеральной добавки использовались диатомиты Инзенского месторождения Ульяновской области и Ахматовского месторождения Пензенской области. Диатомит – осадочная горная порода, состоящая преимущественно из останков экзоскелетов ископаемых диатомей и минеральных примесей. Обычно рыхлая или слабо сцементированная порода, светло-серого или желтоватого цвета. Химически диатомит на 82-88% состоит из аморфного кремнезёма (опала)  $\text{Si}_2\text{O}$ . Он обладает большой пористостью, способностью к адсорбции, плохой тепло- и звукопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостью. В различных количествах в диатомите встречаются примеси осадочных пород. Средняя плотность диатомитов в сухом состоянии колеблется в пределах от 0,6 до 0,9 г/см<sup>3</sup>. Истинная плотность диатомитов – 1,8-2,4 г/см<sup>3</sup>.

Реакционная способность диатомита к гидролизной извести цементного камня достигается за счет его активации, которая достигается механической, термической и химической обработкой.

В качестве армирующего материала были выбраны волокна хризотила. Хризотил ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) – это природная разновидность гидросиликата магния в виде волокнистых минералов, легко расщепляющихся на тонкие прочные пачки волокон, которые представляют собой кристаллы рулонной или трубчатой структуры.

Волокна хризотила, относятся к одним из самых дешевых видов волокон. Используемые волокна представляют собой трубки с внешним диаметром 20 мкм, и характеризуется более высокой, чем у стали прочностью при растяжении и стойкостью в щелочных средах. По физико-механическим характеристикам хризотил не уступает искусственным волокнам, которые представлены в табл. 2.3.

Т а б л и ц а 2 . 3

Физико-химические свойства хризотила  
и искусственных минеральных волокон

Волокна	Прочность на разрыв, МПа	Модуль упругости, ГПа	Диаметр, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Тем-ра плавления, °С
1	2	3	4	5	6
Хризотил-асбест	1700-3700	164	0,02-30	2,6	1500
Арамидные	2600-3700	62-160	10-12	1,45	200-260
Базальтовые	1250-1400	9,23	10-15	2,4	1250
Волластонит	150-230	-	3,5	2	145-230
Каолиновые	1000	100	10-44	2,58	2000
Кремнеземные	1000-1100	340-410	16	1,3	1300-1500
Полипропиленовые	400-2000	8-200	10,6	0,9	285
Полиэтиленовые	75-620	24	3-6	1,28	225-280
Полиэфирные	186-213	28	3-6	1,75	230
Полиакрилонитрильные	200-320	40	13	1,3	150-300
Поливинилспиртовые	170-320	18	16	1,3	90
Стекланные	1400-3500	70-97	8-15	2,54-2,7	300-540
Стальные	1000-3000	175-210	12-25	7,86	1500
Целлюлозные	300-860	45-60	12-15	1,26-1,5	120-230

Для сравнительной характеристики были выбраны несколько типов вяжущих и инертных материалов, а также несколько видов волокон. Для улучшения реологических свойств использовались суперпластификаторы на поликарбонатной основе серии Melflux 2641, 5581 производства «BASF» (Германия) и гиперпластификаторы на поликарбонатной основе российского производства «Хидетал ГП-γ9», «Хидетал ГП-β9». (г. Новозыбков, Брянская область).

## 2.2. Методики исследований и применяемое оборудование

### 2.2.1. Методики и приборы для определения реологических характеристик бетонной смеси

Реакционная способность диатомита к цементу повышается с увеличением его дисперсности. Поэтому предварительно высушенный диатомит размалывали в лабораторной шаровой мельнице М 20 емкостью 20 литров

Дисперсность определяли на приборе ПСХ-9 (рис. 2.2). Удельная поверхность диатомита равнялась 26 000 м<sup>2</sup>/кг, а хризотила 24 000 м<sup>2</sup>/кг.



Рис. 2.2. Прибор для определения удельной поверхности ПСХ-9

Нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста определяли по ГОСТ 310.3-76. Определение марки цемента осуществляли на образцах-балочках 40x40x160 мм, изготовленных из цементно-песчаного раствора нормальной консистенции состава 1:3 с использованием стандартного полифракционного песка.

Для смешивания диатомита, цемента и инертных материалов использовались механизированные смесители с числом оборотов в основном диапазоне от 600 до 2500 об/мин.

Процедура смешения компонентов и продолжительность перемешивания варьировалась в зависимости от вида используемых компонентов и вида бетонов (рис. 2.2).

## ПОДГОТОВКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКЦИОННО-ПОРШКОВОЙ СМЕСИ

Сырьевые материалы для цементных бетонов

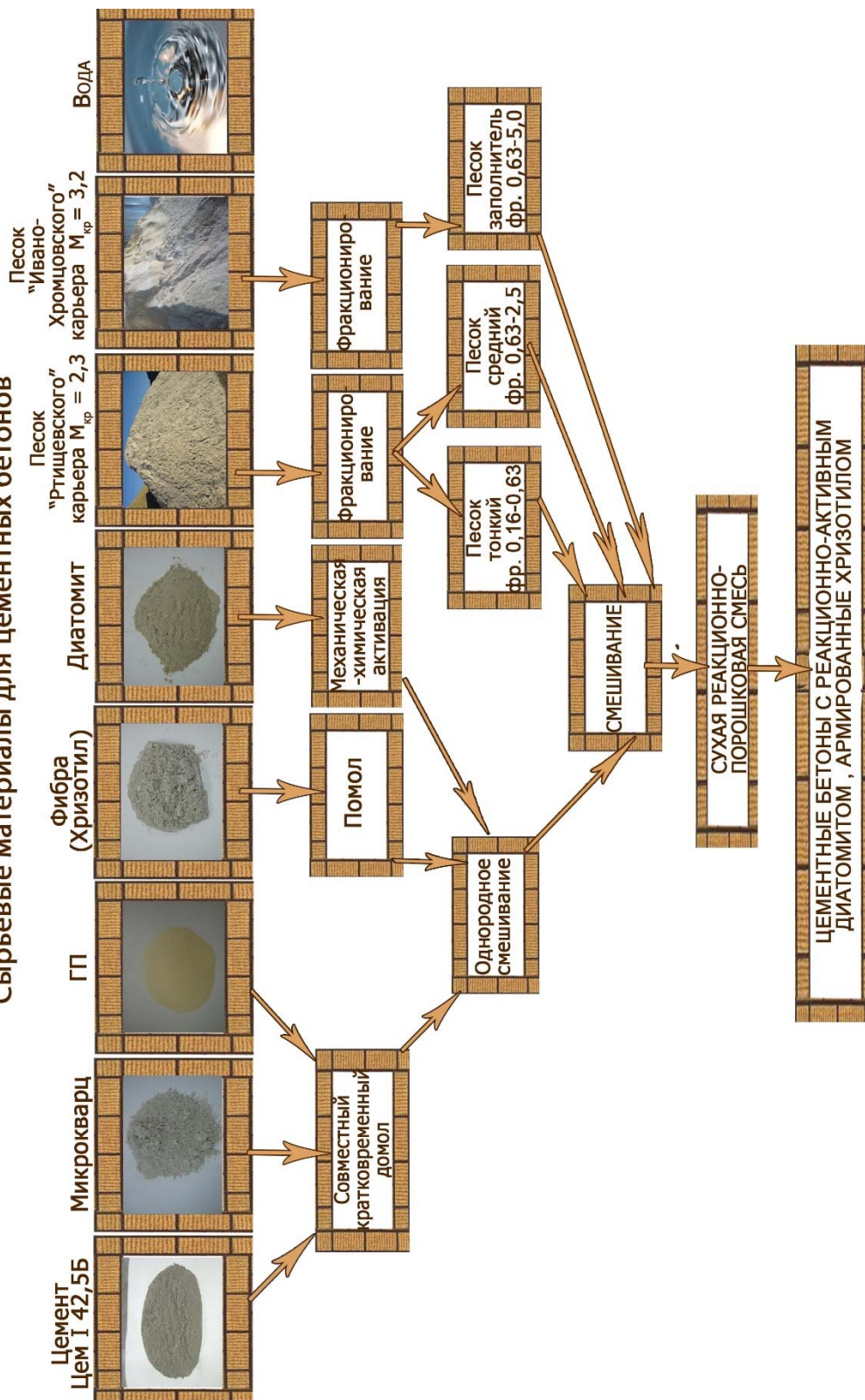


Рис. 2.3 Процедура приготовления бетонов нового поколения



Литые смеси для порошковых тонкозернистых бетонов изготавливались с соблюдением разработанной процедуры. Разработка процедуры, последовательности введения компонентов и времени перемешивания, на конечном этапе добавления компонентов, осуществлялась по показателям максимального расплыва при минимуме содержания воды и суперпластификатора.

Определение реологических и реотехнологических (консистометрических) свойств систем. Пластическую вязкость и предельное напряжение сдвига определяли на немецком вискозиметре «Reotest 2M».



Рис. 2.4. Миниареометр для определения предела текучести тонкодисперсных смесей

Для определения предела текучести  $\tau_0$  тонкодисперсных смесей, использовали прецизионный миниареометрический (нереологический) метод, разработанный В.И. Калашниковым (рис. 2.4). При использовании миниареометра диаметром 2-3 мм,  $\tau_0$  определяется по массе ареометра  $m$ , глубине погружения  $h$ , плотности суспензии  $\rho$ , ускорения силы тяжести  $g$  и плотности суспензии  $\rho$ . Процесс измерения занимает 2 минуты.

$$\tau_0 = g \cdot \left( \frac{m}{\pi \cdot d \cdot h} - \frac{d \cdot \rho}{4} \right). \quad (2.1)$$

При использовании в качестве ареометра тонкой пластинки в уравнение входят дополнительно кроме массы пластинки толщина  $\delta$  и ширина  $a$  ее:

$$\tau_0 = g/2 \cdot \left[ \frac{m}{h \cdot (a + \delta)} - \frac{a \cdot \delta \cdot \rho}{a + \delta} \right]. \quad (2.2)$$



Рис. 2.5. Конус Хагерманна

Оптимальную растекаемость смесей, способность их самоуплотняться за счет самопроизвольного всплывания пузырьков вовлеченного воздуха, определяли по расплыву смесей из конического вискозиметра из формы-конуса Хагерманна. Это геотехнологическое свойство является основным для оценки технологического свойства суспензии и бетонных смесей.



Конус Хагерманна фирмы немецкой фирмы «TESTING Bluhm & Feuerherdt GmbH», который состоит из 2-х составных частей: конуса Хагерманна, воронки для его заполнения. Конус устанавливается на стеклянное основание диаметром 300 – 400 мм и толщиной 5 мм (рис. 2.5).

Конус Хагерманна от встряхивающего столика по ГОСТ 310.4-81 при помощи воронки заполнялся суспензией или раствором. Затем он медленно вертикально поднимается таким образом, чтобы содержимое могло равномерно вытечь на стеклянное основание. Смесь равномерно растекалась по основанию без встряхивания. После растекания штангенциркулем измеряется диаметр расплыва.

Расчет относительной степени растекания  $\Gamma$  определяли по формуле

$$\Gamma = (F / F_0)^2 - 1, \quad (2.3)$$

где  $F_0$  – диаметр нижнего основания конуса ( $F_0 = 100$  мм);

$F$  – диаметр расплыва.

При изготовлении смесей для определения расплыва по немецкому тесту параллельно определялся расплыв смесей из цилиндра диаметром 4 см и высотой 4 см для выявления корреляции с расплывом конуса Хагерманна.

Для корректировки реотехнологических свойств в соответствии с российскими стандартами использовались показатели расплыва на встряхивающем столике и осадки стандартного конуса ОК (см).

После установления оптимального расплыва смеси (рис. 2.6) из конуса изготавливались мелкозернистые порошковые дисперсно-армированные бетонные смеси с окончательной корректировкой содержания воды с учётом введения волокон хризотила.



Рис. 2.6. Расплыв смеси из формы-конуса

Содержание вовлеченного воздуха при перемешивании определяли в литровом мерном цилиндре. В цилиндр заливали 500 мл порошковой бетонной смеси и доливали 500 мл воды. После перемешивания смеси и взвешивания ее, цилиндр устанавливали в вакуум-шкаф, вакуумировали и определяли содержание воздуха по уменьшению объема в цилиндре.

В лаборатории кафедры «Технологии бетонов, керамики и вяжущих» для изготовления бетонов использовались формы-балочки 40×40×160 мм. Образцы твердели в полиэтиленовых мешках при относительной влажности воздуха 95-98 % в течение одних суток, затем распалубливались, обмерялись, взвешивались, дополнительно

твердели в тех же условиях 27 суток и подготавливались к испытанию. Для определения кубиковой прочности изготавливались образцы 100×100×100 мм.

Деформации усадки определялись по стандартной методике ГОСТ 24544–81. Для определения усадки к торцевым поверхностям образцов наклеивались, с помощью быстро полимеризующихся, безусадочных клеев, репера из нержавеющей стали. Приклеиваемую поверхность репера предварительно обезжирили органическим растворителем. Образцы хранились во влажных условиях в течение 28 суток, затем устанавливались в индикаторную стойку (рис.2.7) и помещались на воздух с естественно-колеблющейся переменной относительной влажностью воздуха, преимущественно, в диапазоне 60±5 %.



Рис. 2.7. Индикаторная стойка для определения воздушной усадки и набухания призм 40×40×160 мм

Изменение размеров образцов фиксировали до относительной стабилизации изменений их.

### 2.2.2. Исследование прочностных и деформационных свойств бетона

Определение прочности при сжатии осуществляли через 2, 7 и 28 суток на образцах 160×40×40 мм 100×100×100 мм на гидравлических прессах. Испытания на растяжение при изгибе осуществляли по трехточечной схеме, на балочках 40×40×160 мм на приборе МИИ-100.

Определение морозостойкости проводили в соответствии с ГОСТ 1006.3-95 «Дилатометрический метод определения морозостойкости», а определение водопоглощения, плотности по ГОСТ 12730.1-78 ГОСТ 7025-78.

Определение трещиностойкости проводилось по методике стандарта ГОСТ 29167-91. «Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении», с помощью измерительно-вычислительного комплекса «АСИС-1» производства НПП «ГЕОТЕК» с оснасткой для испытания на изгиб (рис. 2.8). Также использовался СП 52-101-2003 «Бетонные и железобетонные конструкции без предварительного напряжения арматуры».

Определение деформативных характеристик использовалась «Многоканальная тензометрическая станция ММТС–64.01» производства НИИ им. Чаплыгина, г. Новосибирск (рис. 2.9).

Микроскопические исследования структуры выполнены на микроскопе QX3 фирмы Digital Blue. В отдельных случаях дисперсионный анализ сверхтонких частиц выполнялся на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 Nano Tech производства фирмы FRITSCH.



Рис. 2.8. Установка для определения трещиностойкости «АСИС-1»



Рис. 2.9. Общий вид тензометрической станции ММТС –64.01

### 2.2.3. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ исследования

Для исследования влияния совместного измельчения цемента, хризотила, диатомита и на фазовый состав вяжущего использовался дифрактометр Empyrean фирмы PANalytical с детектором Pixcel 3D в излучении медного анода. Режим съемки: напряжение на трубке 40 кВ, ток 30 мА, программируемая щель расходимости на первичном пучке, щели Соллера, Ni-фильтр, а также рентгеновский дифрактометр «ДРОН-7» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. Съемка производилась с помощью медного антикатада в интервале углов  $2\Theta$  от 10 до 70° с шагом 0,01° и временем стояния 0,6 с.

### 2.3. Методика приготовления модифицирующих добавок на основе диатомита, армирующих хризотилых волокон и образцов цементных бетонов.

Для приготовления модифицирующей добавки были использованы: бездобавочный цемент класса прочности ЦЕМ I 42,5Н ОАО «Вольскцемент», модифицированный диатомит и хризотил, СП «Melflux5581». В качестве мелкого заполнителя использовался песок «Ртищевского» карьера.

Активация диатомита и хризотила осуществлялась несколькими методами:

- механическим;
- механохимическим;
- термическим.

При различных соотношениях диатомита, хризотила, ГП и воды приготавливались бетонные смеси и определялись реотехнологические свойства смесей и физико-механические свойства бетона. По результатам проведенных исследований были подобраны оптимальные составы.

### 2.4. Математические методы планирования эксперимента

Исследования и обработка взаимного влияния волокон хризотила в качестве армирующих волокон и диатомита – активной минеральной добавки, повышающей прочностные свойства бетона, производились при помощи программного комплекса математического многофакторного планирования «Gradient».

## Глава 3. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ НА СВОЙСТВА БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

### 3.1. Влияние минеральных наполнителей и модифицирующих добавок на реотехнологические свойства цементных бетонов, суспензий и растворных смесей

В настоящее время в строительстве применяют пластифицированные щебеночные бетоны состава «цемент – песок – щебень – вода», содержащие 200-600 кг/м<sup>3</sup> портландцемента. Однако результаты исследований и практический опыт показывают, что при использовании дисперсных добавок и тонких песков могут быть получены бетоны классов В7,5-В25 при расходах цемента менее 200 кг/м<sup>3</sup>. Более прочные бетоны классов В30-В80 состава «цемент – каменная мука – тонкий песок фр. 0,16-0,63 мм – песок заполнитель – щебень – суперпластификатор – вода» могут быть получены при содержании цемента 200-400 кг/м<sup>3</sup>. Также бетоны названы В.И. Калашниковым «порошково-активированными бетонами нового поколения» [63, 68, 72].

Уменьшение расхода цемента с повышением прочности, с увеличением пластичности бетонных смесей может быть достигнуто путем применения реологически- и реакционно-активных наполнителей в виде ультрадисперсных порошков и тонких песков [96, 134, 136, 121, 53, 102]. Введение этих добавок в состав бетона старого поколения без суперпластификаторов (СП) может значительно повысить водопотребность бетонной смеси. По этой причине введение такой высоко дисперсной активной пуццоланической добавки как микрокремнезем, диатомит, трепел без суперпластификатора приводит к существенному повышению водопотребности, снижению прочности при соблюдении условия равноподвижности смеси. В связи с этим добавки, обладающих повышенной пуццолановой активностью, а также добавки повышающих трещиностойкость цементного камня на основе высокодисперсных природных минералов волокнистой структуры должны применяться исключительно в комплексе с современными суперпластификаторами.

Суперпластификатор, являясь поверхностно-активной добавкой, действуют на поверхности раздела твердой и жидкой фаз в бетонной смеси. В связи с тем, что удельная поверхность цемента и минеральных добавок на 2-4 порядка выше удельной поверхности крупного и мелкого заполнителя на начальных этапах исследования целесообразно определять реологическую эффективность минеральных добавок и суперпластификаторов на суспензиях и растворных составляющих бетонной смеси.

Исследование водоредуцирующей эффективности суперпластификаторов в цементах с добавкой активированного диатомита и микроармирующей добавки хризотила производилась по растекаемости цементной суспензий на разных цементах. В ходе эксперимента опытным путем подбирались В/Ц, вид СП и его дозировка, обеспечивающее нормированный расплыв. Для оценки текучести цементных суспензий использовали конус Хагерманна. Нормированный расплыв пластифицированных суспензий из него был принят в диапазоне 260-350 мм, что соответствовало относительной текучести  $\Gamma$ , вычисленной по формуле

$$\Gamma = (F/F_0)^2 - 1,$$

где  $F_0$  и  $F$  – соответственно, диаметр нижнего основания конуса, равный 100 мм, и диаметр расплыва. Значение относительной растекаемости  $\Gamma$  в эксперименте находилось в интервале 5,8-11,3. Пластическая вязкость пластифицированных цементных суспензий при расплыве смеси из конуса Хагерманна, составляющем от 280 до 380 мм, изменялась от 12 до 2-3 Па·с, а предел текучести – от 25 до 4-6 Па, что позволяет достаточно точно прогнозировать реотехнологические свойства бетонных смесей для порошково-активированных цементных бетонов. [68].

Результаты определения водопотребности цементных суспензий, приготовленных с применением диатомит и хризотила (табл. 3.1) показывают, что суперпластификаторы серии Melflux значительно более эффективны, чем добавки серии Хидетал. Наибольшая растекаемость смесей была достигнута при использовании суперпластификатора Melflux 5581 и Хидетала ГП-γ9. Однако с учетом того, что последние в несколько раз дешевле импортных добавок окончательное решение о выборе между добавками отечественного или импортного производства можно сделать только с учетом необходимого на практике уровня водоредуцирующего эффекта.

Т а б л и ц а 3 . 1

Водопотребность смешанного вяжущего с добавками СП

Суперпластификатор	Дозировка, %	Без минеральной добавки	Водопотребность цементных суспензий при дозировке минеральных добавок, %			
			Диатомит		Хризотил	
			5	10	2	4
Melflux 2641	0,25	0,252	0,326	0,429	0,442	0,555
	0,5	0,21	0,274	0,345	0,413	0,529
Melflux 5581	0,25	0,232	0,313	0,406	0,423	0,555
	0,5	0,185	0,252	0,329	0,397	0,526
Хидетал ГП-γ9	0,4	0,358	0,463	0,527	0,542	0,625
	0,8	0,275	0,365	0,437	0,467	0,549
Хидетал ГП-β9	0,4	0,369	0,5	0,56	0,58	0,666
	0,8	0,305	0,373	0,444	0,474	0,553



Наилучшие пластифицирующие свойства были достигнуты при использовании суперпластификатора Melflux 5581.

На рис. 3.1-3.3 представлены зависимости величины расплыва цементной суспензии (РЦ) от водоцементного отношения (В/Ц), процентного содержания хризотила и СП «Melflux 5581».

Установлено, что наибольшая растекаемость смеси была достигнута при использовании зарубежного суперпластификатора Melflux 5581. Российский «Хидетал ГП-γ9» уступает ему, но существенно превосходит СП С-3. С увеличением содержания пластификатора расплыв цементной суспензии (РЦ) увеличивается и минимальная концентрация добавок составляет около 0,5% от массы цемента.

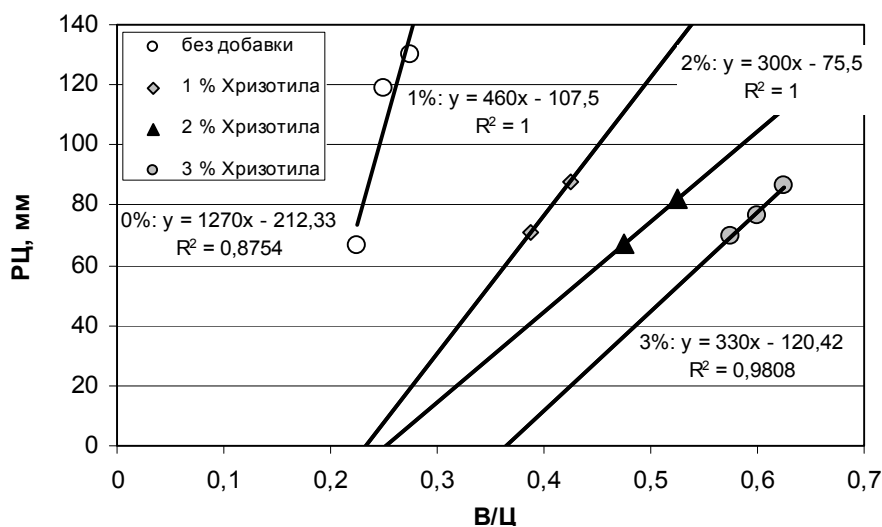


Рис. 3.1. Зависимости величины расплыва цементной суспензии (РЦ) от водоцементного – отношения (В/Ц), процентного содержания хризотила и содержания СП «Melflux5581» 0,25% от массы цемента

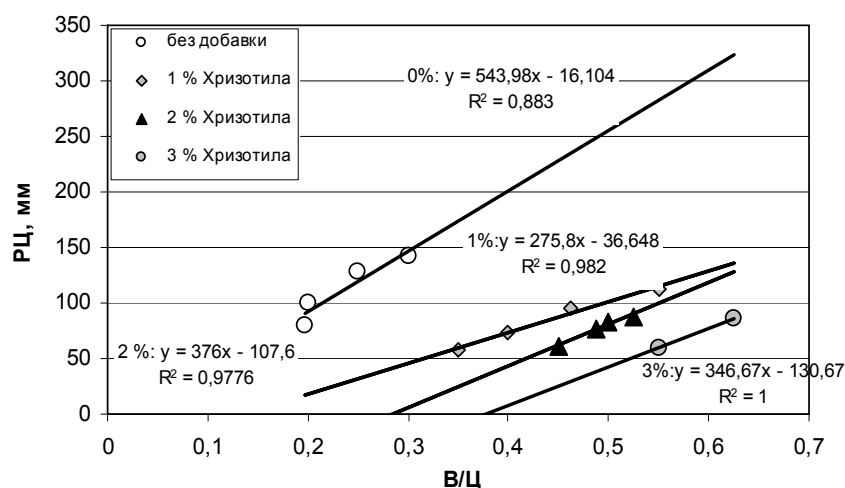


Рис. 3.2. Зависимости величины расплыва цементной суспензии (РЦ) от водоцементного – отношения (В/Ц), процентного содержания хризотила и содержания СП «Melflux5581» 0,5% от массы цемента

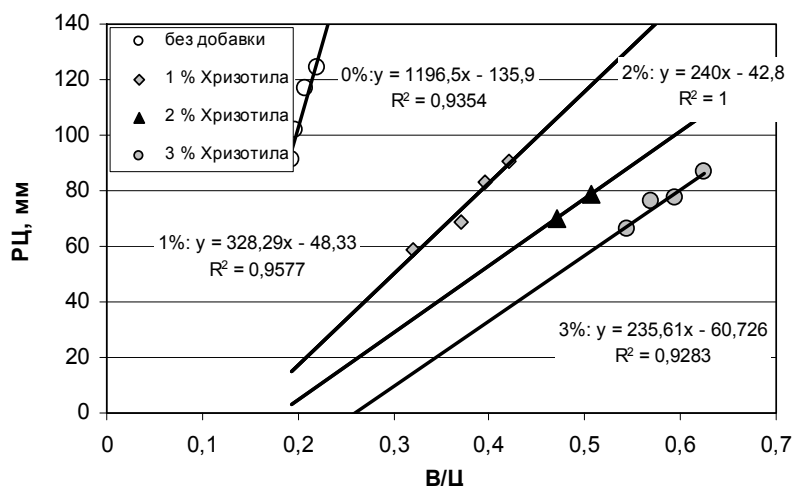


Рис. 3.3. Зависимости величины распыла цементной суспензии (РЦ) от водоцементного отношения (В/Ц), процентного содержания хризотила и содержания СП «Melflux5581» 0,75% от массы цемента

При различных водоцементных отношениях (В/Ц) реологические эффекты от применения добавок ярко выражены. Величины распыла цементных суспензий (РЦ) возрастают в среднем на 20 мм с повышением В/Ц примерно на 10%.

Установлено влияния модифицирующих добавок на реотехнологические свойства диатомовых, цементно-диатомовых и хризотилсодержащих суспензий.

Существенным недостатком смешанного вяжущего, содержащего в качестве компонентов высокодисперсные хризотил и диатомит, для получения цементных бетонов является более высокая водопотребность в сравнении с портландцементом без этих минеральных добавок. Результаты исследования совместного влияния диатомита и хризотила на водопотребность смеси с добавкой Melflux 5581 приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Водопотребность смешанного вяжущего с добавкой СП Melflux 5581 при различном содержании хризотила и диатомита

СП, %	Хризотил, %	Водопотребность при содержании диатомит, %			
		0	5	10	15
0,25	0	0,230	0,302	0,397	0,519
	1	0,408	0,465	0,561	
	2	0,518	0,585	0,661	
	3	0,607	0,680	0,804	
0,5	0	0,177	0,241	0,306	0,350
	1	0,423	0,462	0,505	
	2	0,499	0,570	0,627	
	3	0,608	0,675	0,730	
0,75	0	0,185	0,212	0,288	0,340
	1	0,391	0,436	0,490	
	2	0,512	0,548	0,625	
	3	0,597	0,647	0,740	
	0,5	0,240	0,260	0,320	



Статистический анализ данных в табл. 3.2 позволил найти математическую модель, описывающую влияние дозировки суперпластификатора ( $x_1$ ), хризотила ( $x_2$ ) и диатомита ( $x_3$ ) на водопотребность цементной суспензии:

$$В/Ц = 0,522 - 0,030 \cdot x_1 + 0,206 \cdot x_2 + 0,0706 \cdot x_3 + 0,0092 \cdot x_1 x_2 - 0,0150 \cdot x_1 x_3 - \\ - 0,0688 \cdot x_2^2 + 0,0169 \cdot x_3^2$$

Построенные по этой математической модели графики зависимости водопотребности от расхода минеральных добавок наглядно показывают, что наибольшим загущающим эффектом обладает хризотил. Введение этой добавки в количестве 1 % приводит к большему повышению водопотребности вяжущего, чем введение 10 % диатомита.

Влияние расхода минеральных добавок на водопотребность цемента при использовании СП Melflux 5581 представлено на рис. 3.4.

Установлено, что водопотребность суспензий вяжущего эффективно регулируется добавкой СП Melflux 5581. Введение Melflux 5581 позволяет повысить дозировку диатомита до 5..7 % без ухудшения текучести смеси.

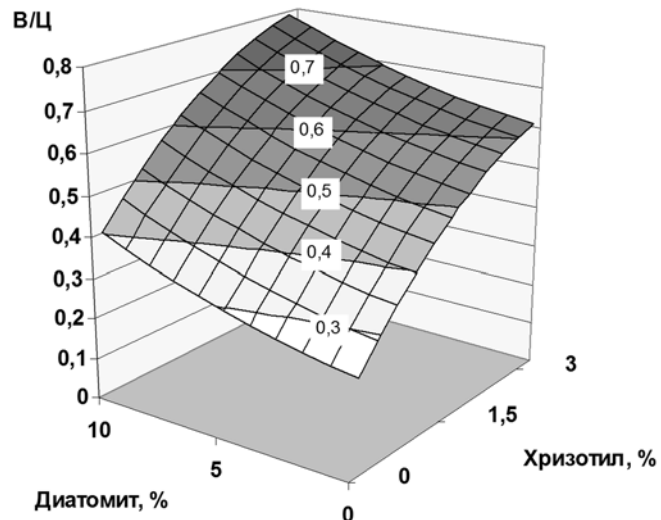
Использование в смешанном вяжущем волокон хризотила в количестве 1...3 % приводит к сильному повышению водопотребности. Даже максимальная дозировка СП – 0,75 % не позволяет заметно снизить водопотребность цемента с добавкой фиброволокон.

Исследования влияния содержания диатомита, измельченного до удельной поверхности от 2000 м<sup>2</sup>/кг до 26000 м<sup>2</sup>/кг, в цементе на водопотребность равноподвижных цементных суспензий показали, что минеральная добавка повышает В/Ц непластифицированных смесей приблизительно в 2 раза (рис.3.5).

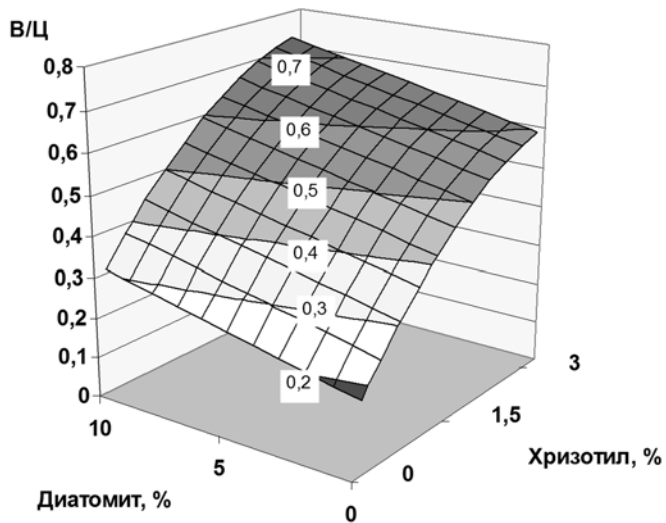
Введение в состав смеси суперпластификатора Melflux 5581 устраняет этот негативный эффект. В соответствии с графиками на рис. 1 для получения равной с бездобавочным составом консистенции в смесь с 5 % диатомита достаточно ввести 0,25 % СП, а при содержании в смеси 10 и 15 % этой минеральной добавки необходимо повысить дозировку СП до 0,5 % и 0,75 %, соответственно.

Анализ зависимости водоредуцирующего эффекта СП от степени замещения цемента диатомитом для различных дозировок Melflux 5581 показывает, что максимальный водоредуцирующий эффект достигается при расходе диатомита около 5...6 % (рис. 3.6).

а)



б)



в)

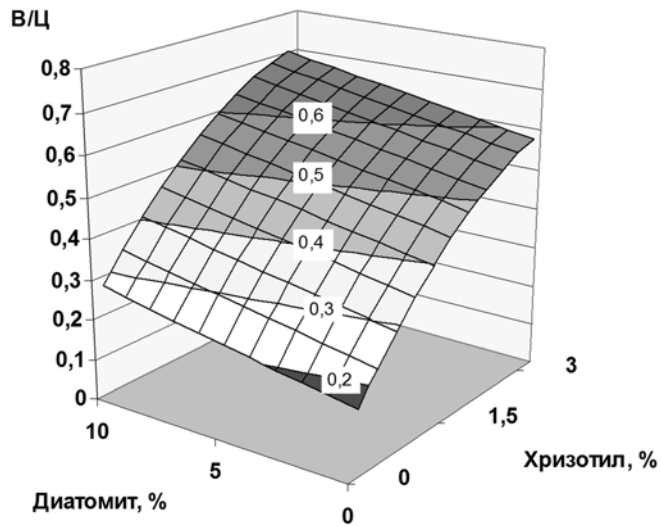


Рис. 3.4. Влияние расхода минеральных добавок на водопотребность цемента при использовании СП Melflux 5581 в количестве 0,25 % (а), 0,5 % (б), 0,75 % (в)

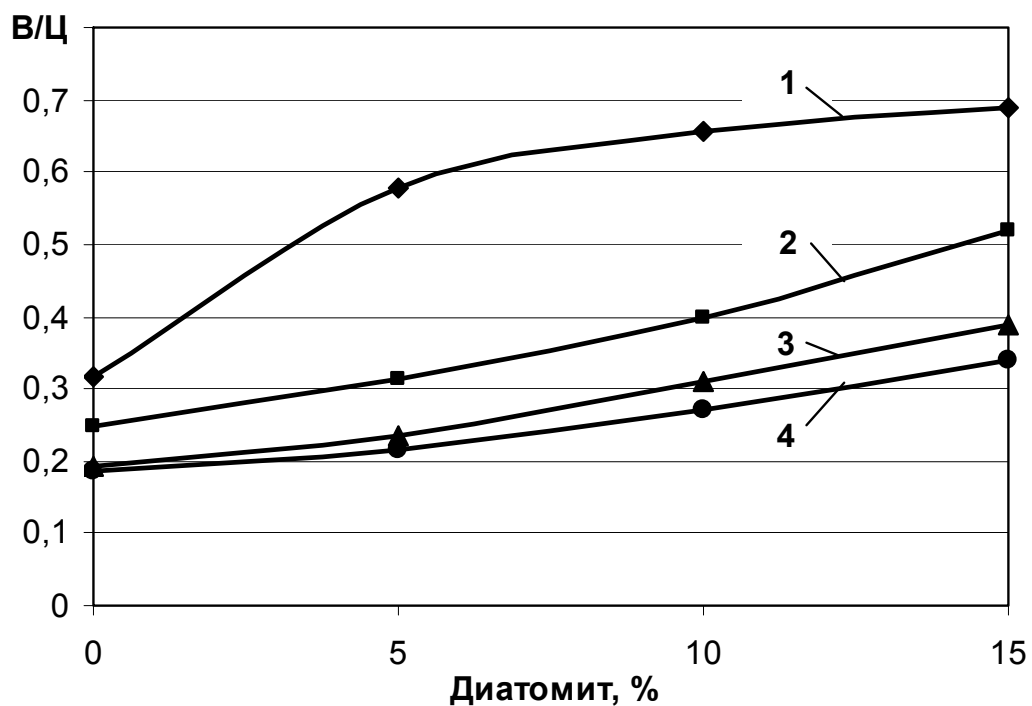


Рис. 3.5. Влияние доли замещения цемента диатомитом на водопотребность цементной суспензии при различной дозировке СП Melflux 5581:  
 1 – без СП; 2 – 0,25 % СП; 3 – 0,5 % СП; 4 – 0,75 % СП

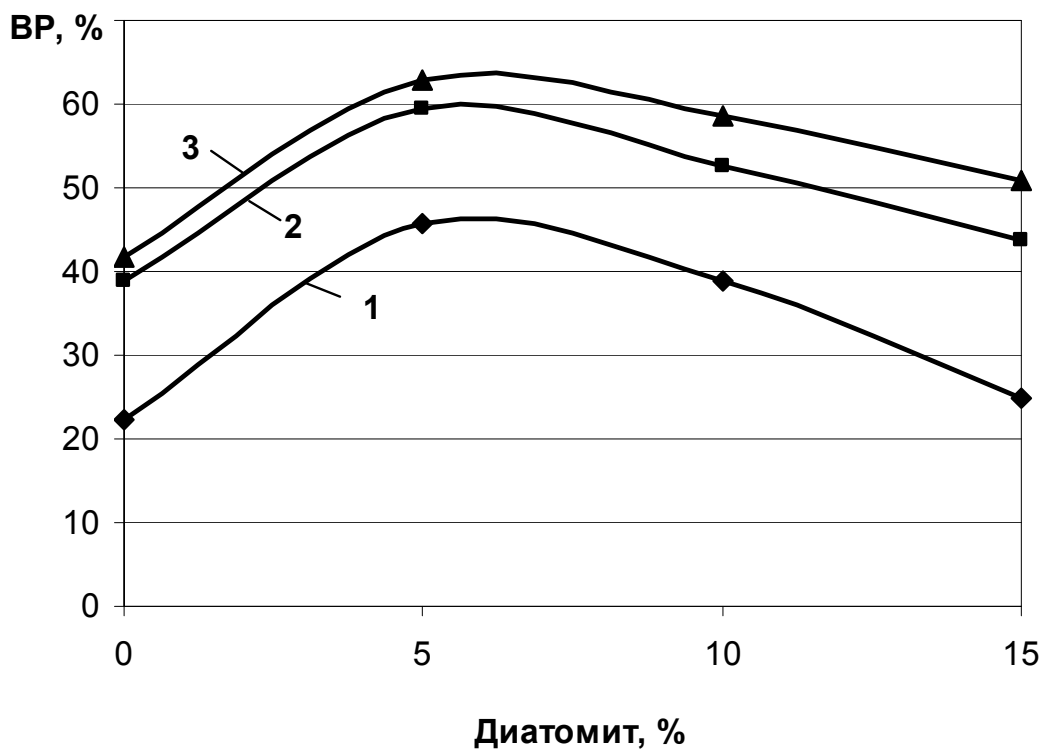


Рис.3.6. Зависимость водоредуцирующего эффекта СП Melflux 5581 от степени замещения цемента диатомитом для различных дозировок СП:  
 1 – 0,25 %; 2 – 0,5 %; 3 – 0,75 %

В результате исследований установлено, что введение в цемент диатомита, с высокой удельной поверхностью  $S_{уд}=26000 \text{ см}^2/\text{г}$ , повышает водопотребность приблизительно в 2 раза чем у цементной суспензии с  $S_{уд}=5000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Использование совместно с диатомитом добавки суперпластификатора позволяет получить равноподвижные с контрольным бездобавочным цементом смеси при расходе диатомита до 15 %. С учетом высокой загущающей способности измельченного диатомита, а также высокой стоимости суперпластификатора, оптимальным расходом минеральной добавки можно считать 5-7 %.

Исследования водопотребности суспензии вяжущего с измельченным диатомитом Ахматовского месторождения показали, что эта минеральная добавка в количестве 10 % повышает водопотребность цемента на 50...70 %. Введение в смесь суперпластификатора Melflux 5581 позволяет получить смесь без снижения ее текучести при расходе диатомита 5...7 %.

Введение в смешанное вяжущее волокон хризотила в количестве 1...3 % приводит к значительному повышению водопотребности. Даже максимальная дозировка суперпластификатора – 0,75 % не позволяет заметно снизить водопотребность цемента с добавкой волокон (рис. 3.7-3.9).

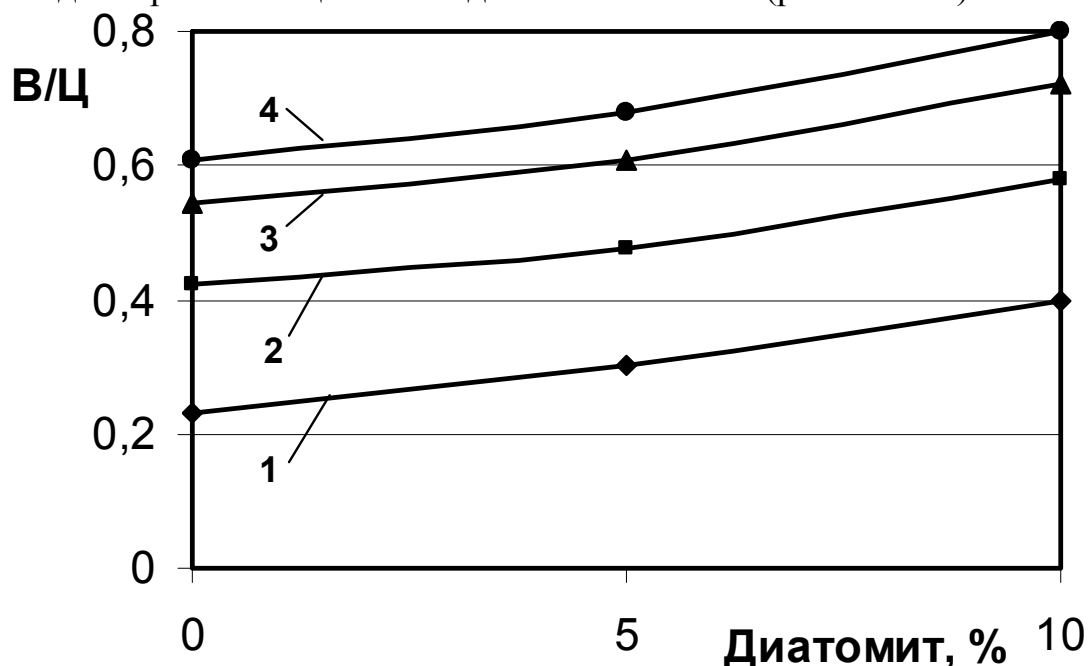


Рис.3.7. Влияние доли диатомита в смешанном вяжущем на его водопотребность равноподвижных суспензий для составов с различным содержанием хризотила (1 – без добавки; 2 – 1 %; 3 – 2% 4 – 3 %) при минимальной дозировке суперпластификатора Melflux 5581 0,25%

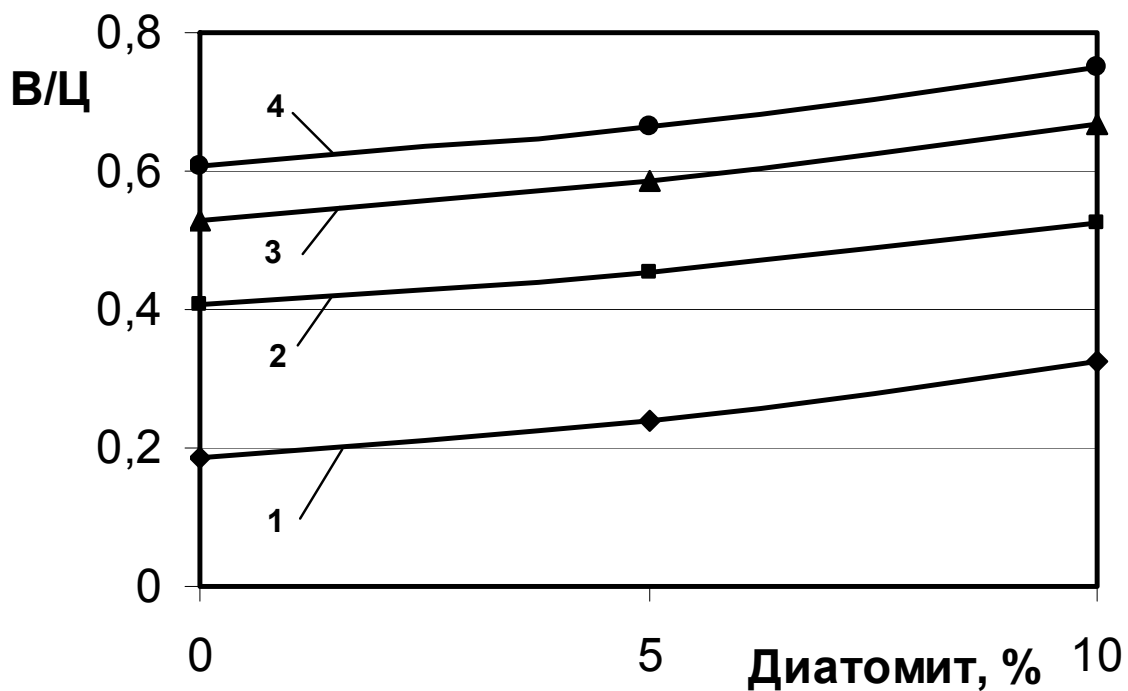


Рис.3.8. Влияние доли диатомита в смешанном вяжущем на его водопотребность равноподвижных суспензий для составов с различным содержанием хризотила (1 – без добавки; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 3%) при дозировке суперпластификатора Melflux 5581 0,5%

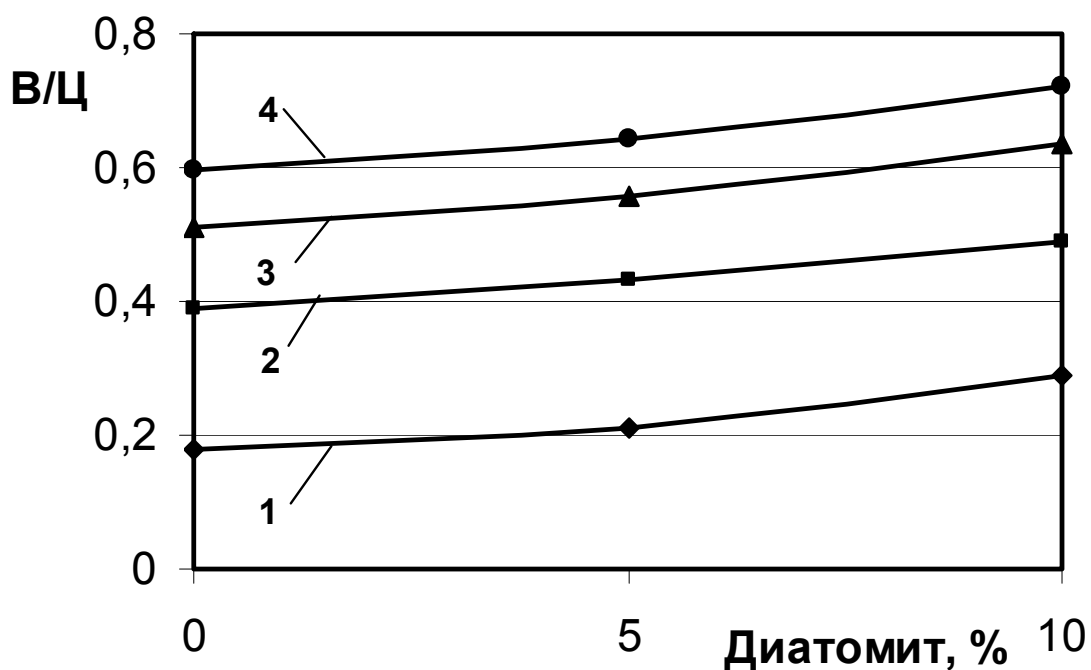


Рис. 3.9. Влияние доли диатомита в смешанном вяжущем на его водопотребность равноподвижных суспензий для составов с различным содержанием хризотила (1 – без добавки; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 3%) при максимальной дозировке суперпластификатора Melflux 5581 0,75%

В результате исследований выявлено, что добавка суперпластификатора Melflux 5581 незначительно повышает водопотребность суспензии, а введение в смесь хризотила приводит к существенному повышению водопотребности.

Загущение цементной матрицы первого рода можно считать не во всех случаях негативным эффектом. В частности при проектировании состава самоуплотняющегося бетона хризотил в небольшой дозировке может быть использован в качестве компонента снижающего водоотделение и расслоение бетонной смеси [34]. В бетонах нового поколения содержание хризотила должно быть в пределах 0,5-1,0 %.

### 3.2. Исследование влияния активации наполнителей на реотехнологические свойства бетонных смесей

В технологии синтеза строительных материалов известны различные способы активации поверхности минеральных компонентов бетона.

Стратегия развития промышленной технологии бетона на ближайшее будущее, сформулированная в работе [19], предусматривает революционное повышение технологических и эксплуатационных характеристик портландцементного бетона за счет оптимизации гранулометрического состава заполнителя, использования каменных муков, активных минеральных добавок совместно с новыми высокоэффективными суперпластификаторами и гиперпластификаторами.

Реализация этой стратегии возможна только при налаживании массового производства недорогих и доступных в регионах сырьевых материалов, из отсевов камнедробления горных пород для бетонов нового поколения, а также высокоэффективных активных минеральных добавок, в качестве которых в настоящее время используется в основном микрокремнезем. Применение их и подобных высокоактивных минеральных добавок выполняет две задачи: на этапе приготовления и формования бетонной смеси создает реологическую матрицу первого рода, а на этапе твердения и эксплуатации связывает малопрочную гидролизную известь в цементном камне. Однако, как показывает практика некоторых зарубежных стран, при повышении спроса на этот отход производства может проявиться дефицит микрокремнезема, а его цена на рынке значительно подняться и превышать стоимость цемента. В связи с этим важна разработка альтернативных высокоэффективных минеральных добавок для бетонов. К числу наиболее перспективного сырья для этих материалов можно отнести диатомит. Другим, более важным компонентом, определяющим реологические свойства бетонных смесей, является каменная мука (кварцевый песок, гранит, известняк и др.), добавление

которой в количестве 40-100% позволит снизить расход воды с сохранением пластичности.

Диатомит, являясь рыхлой или слабосцементированной горной породой, состоящей из экзоскелетов ископаемых диатомей, имеет развитую внутреннюю поверхность (рис 3.11), которая обуславливает с одной стороны его высокую реакционную способность по отношению к гидролизной извести цементного камня, а с другой стороны является причиной значительного повышения водопотребности цемента с добавкой диатомита. Кроме того, низкая прочность частиц диатомита обуславливает снижение прочности цементного камня с этой добавкой. Совокупность этих факторов не позволяет эффективно использовать природный и обожженный диатомит в технологии бетонов и строительных растворов. Его химический состав и высокая удельная поверхность позволяет рассматривать этот материал как перспективное сырье для получения активной минеральной добавки, приближающейся по эффективности к микрокремнезему.

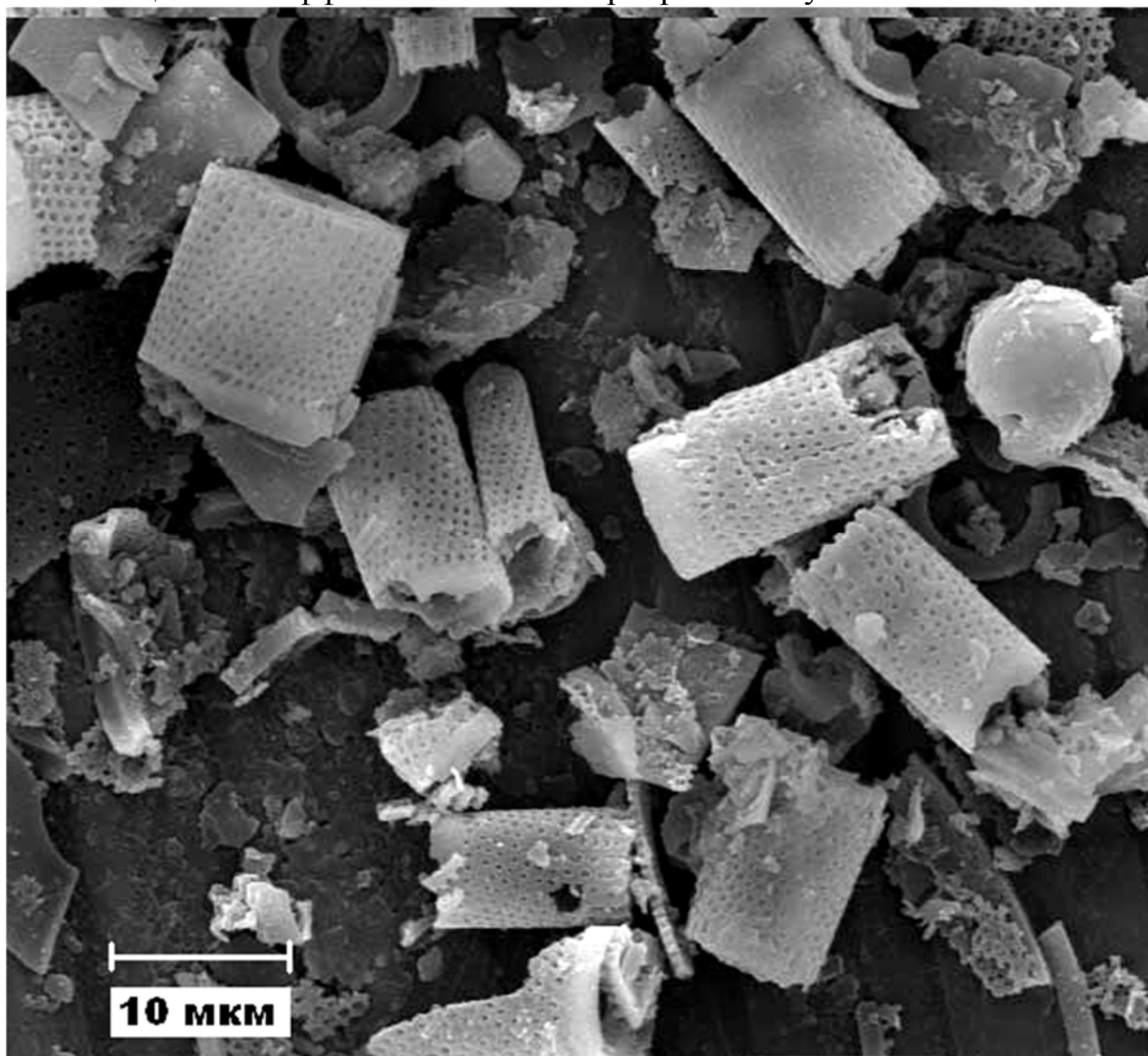


Рис. 3.10. Структура частиц диатомита по данным [8]

В настоящее время исследуются различные способы модифицирования диатомита, которые основываются на его измельчении, термической и химической обработке [83, 84]. Основная задача, которая решается при модифицировании диатомита – снижение его водопотребности и повышении реакционной способности, а соответственно и прочности цемента с этой добавкой.

Эффективной операцией по активации поверхности диатомита является химическая обработка поверхности наполнителя, например, соляной кислотой, которая часто используется при очистке его от примесей железа [83].

Для исследования эффективности обработки диатомита соляной кислотой он выдерживался в 0,5 Н соляной кислоте в течение различного времени – от 15 до 120 минут при температуре 18-20 °С. После обработки кислотой диатомитовую суспензию многократно отстаивали и промывали до pH 6,4...6,5, после чего высушивали при температуре 103...105 °С до постоянной массы. Важно то, что соляная кислота является сильнейшим диспергатором хризотила. Изменение поверхностного потенциала ( $\xi$ -потенциала) и заряда приводит к взаимному отталкиванию частиц и образованию агрегативно-устойчивой нанометрической суспензии. Нановолокна хризотила не коагулировали в течение 30 суток, после чего наблюдение прекратили (см.



Рис. 3.11. Диспергирование хризотилевых волокон:  
а – в соляной кислоте; б – в воде

рис. 3.4 а). В то же время хризотил диспергировали в воде (при той же концентрации), где он коагулировал с образованием осадка и осветлением воды, начиная с первых суток наблюдения (см. рис. 3.4 а).

Показано, что использование минеральных добавок диатомита и хризотила в качестве фибры сильно снижает величины распыла цементной суспензии (РЦ). Исследовалось влияние модифицированного и немодифицированного диатомита на консистенцию растворной смеси и среднюю плотность (рис. 3.12, 3.13).

Зависимость консистенции (распыла конуса на встряхивающем столике) смеси от расхода модифицированного и немодифицированного диатомита можно описать математическими моделями:

$$P.K. = 0,326 \cdot D_M^2 - 11,83 \cdot D_M + 245;$$

$$P.K. = 0,706 \cdot D_H^2 - 18,71 \cdot D_H + 243,$$



где  $D_m$  и  $D_n$  – расход модифицированного и не модифицированного диатомита, соответственно.

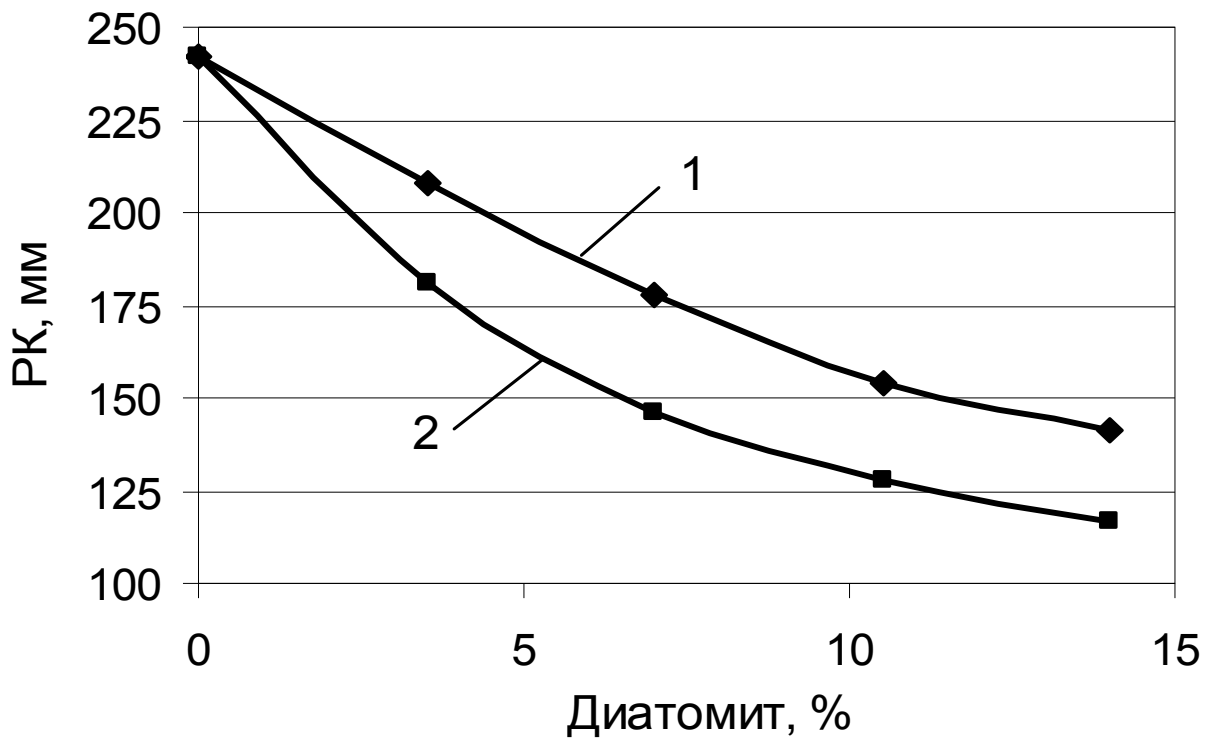


Рис. 3.12. Влияние модифицированного (1) и немодифицированного (2) диатомита на консистенцию (а) песчано-бетонной смеси

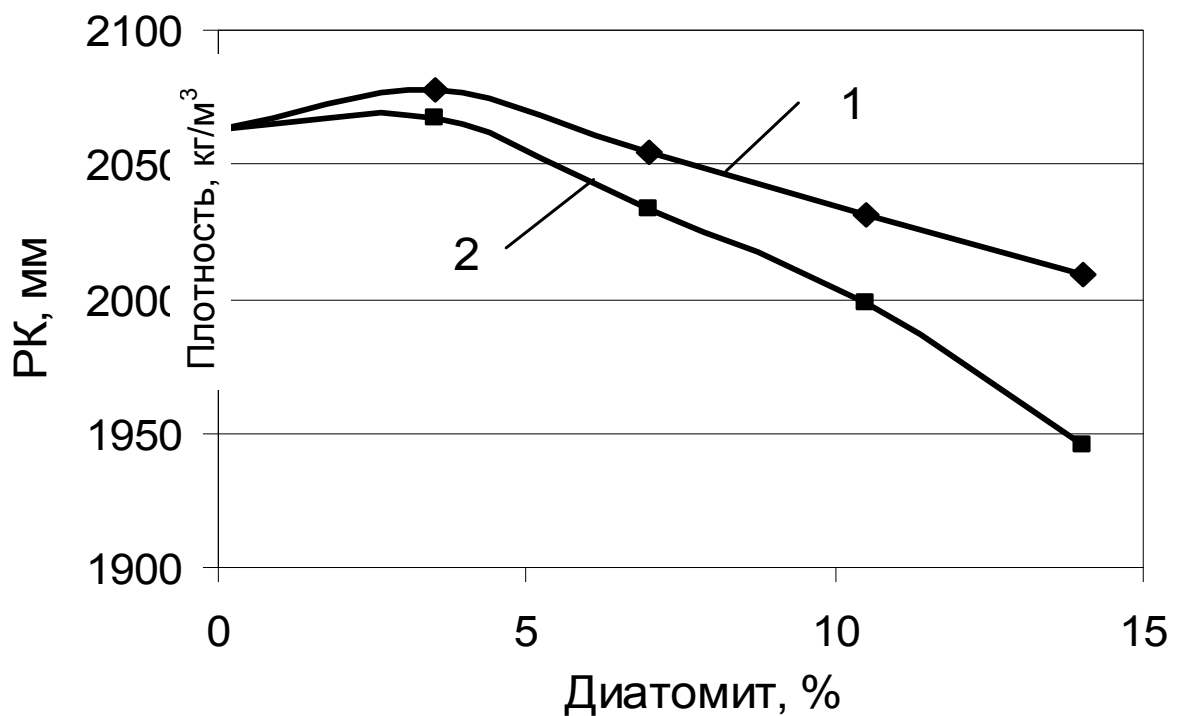


Рис. 3.13. Влияние модифицированного (1) и немодифицированного (2) диатомита на плотность смеси песчаного бетона

В результате исследований выявлено, что увеличение дозировки и модифицированной и немодифицированной минеральной добавки диатомита снижает расплыв смеси на встряхивающем столике, но в составах с модифицированным диатомитом это снижение значительно меньше. Для получения равноподвижных смесей содержание модифицированного диатомита должна быть на 4...6 % больше.

Увеличение дозировки диатомита до 3...4 % приводит некоторому повышению плотности затвердевшего раствора, а при повышении этих значений происходит значительное снижение этого показателя. Причем в составах с немодифицированным диатомитом отмечается большее снижение плотности. Это, возможно, связано с тем, что кислотная обработка, используемая при модификации диатомита повышает пуццолановую активность диатомита.

При исследовании влияние содержания СП Melflux 5581 на водопотребность и плотность цементной суспензии в качестве материалов были использованы: СП Melflux 5581, бездобавочный цемент марки 500ДО ОАО «Вольскцемент», тонкоизмельченный диатомит, очищенный от примесей 5%-м раствором соляной кислоты; тонкоизмельченный хризотил (табл. 3.3).

Т а б л и ц а 3.3

Влияние содержания диатомита, хризотила и СП на водопотребность и плотность цементной суспензии

№ п/п	Диатомит, % от цемента	СП, %, от цемента	Хризотил, %, от цемента	В/Ц	РЦ, мм	Плотность суспензии, кг/м <sup>3</sup>	Коэффициенты уравнения (РЦ= $a \times В/Ц + b$ ):		В/Ц <sub>расч</sub> (из уравнения)					
							<i>a</i>	<i>b</i>						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
1	5	0,25	-	0,325	99,5	2097,5	1040	-234,13	0,30					
2				0,3	86,6	2124,4								
3	5	0,25	-	0,275	47,5	2156,6	570	-185,25	0,47					
4				1	0,425	57				1990,3				
5					0,475	85,5				1899,1				
6			2	0,525	60,25	1883,0				329,6	-112,79	0,58		
7				0,5875	80,85	1797,1								
8			3	0,65	73,75	1764,9				210,67	-63,183	0,68		
9				0,6875	81,65	1743,5								
10			0,5	-	-	0,3				120,25	2145,8	778,57	-107,46	0,24
11						0,25				104,75	2183,4			
12		0,225				56	2253,1							
13		1		1	1	0,45	72,5	1947,3	650	-220	0,46			
14						0,475	88,75	1909,8						
15		2		2	2	0,55	66,75	1856,1	653,33	-292,58	0,57			
16						0,5875	91,25	1786,4						
17		3		3	3	0,65	70,6	1759,6	376	-173,8	0,68			
18						0,675	80	1748,9						

Продолжение табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
19		0,75	-	0,245	111,5	2220,9	981,08	-128,36	0,21		
20				0,22	93	2253,1					
21				0,2175	80	2260,2					
22			1	0,37	47	2033,2	467,76	-124,16	0,44		
23				0,4325	83,25	1947,3					
24			2	0,47	92,5	1931,2	580	-238,1	0,55		
25				0,52	63,5	1888,3					
26				0,5575	85,25	1824,0					
27			3	0,62	66,5	1791,8	493	-239,16	0,65		
28				0,67	91,15	1738,1					
29	10	0,25	-	0,425	110	1936,6	1160	380	0,4		
30				0,4	90	1958,1					
31				0,375	52	1963,4					
32		0,25	1	0,575	86	1775,7	528,17	-216,16	0,56		
33				0,5425	73,1	1813,2					
34				0,5	46,75	1888,3					
35			2	0,625	70,45	1759,6	265,33	-95,383	0,66		
36				0,6625	80,4	1722,0					
37			3	0,725	58	1695,2	280	-145	0,80		
38				0,8	79	1652,3					
39				0,5	-	0,325	108,25	2076,1	1758,8	-458,28	0,31
40						0,305	90	2081,5			
41						0,29	45	2092,2			
42	1	0,5			77,25	1856,1	538	-191,75	0,5		
43		0,525			90,7	1840,0					
44	2	0,6			69	1775,7	410	-177	0,63		
45		0,625			79,25	1748,9					
46	3	0,725			78,85	1738,1	232	-89,35	0,73		
47		0,7375			81,75	1711,3					
48		0,75			-	0,29	89,5	2086,8	3900	-1041,5	0,29
49			0,285	70		2097,5					
50			1	0,49	79,25	1888,3	1750	-778,25	0,49		
51				0,495	88	1883,0					
52			2	0,595	75,5	1775,7	150	-13,75	0,63		
53				0,625	80	1716,7					
54			3	0,7325	77,75	1668,4	300	142	0,74		
55				0,74	80	1652,3					
56			15	0,25	-	0,525	84,25	1807,9	680	-272,75	0,52
57						0,475	50,25	1866,9			
58	1	0,6625			89,75	1700,6	485,95	233,11	0,64		
59		0,625			69	1743,5					
60		0,575			47	1802,5					

Окончание табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
61	15	0,25	2	0,7625	80,25	1641,6	288	-139,35	0,76	
62				0,7	62,25	1689,8				
63			3	0,855	85	1582,6	466,67	-314	0,80	
64				0,825	71	1625,5				
65			0,5	-	0,375	89,25	1958,1	372,37	-50,211	0,35
66					0,365	86	1968,8			
67		0,35			80	1979,5				
68		1		0,5375	90	1797,1	800	-340	0,53	
69				0,525	80	1818,6				
70		2		0,65	80,25	1705,9	190	-43,25	0,65	
71				0,625	75,5	1748,9				
72		3		0,7625	84,5	1641,6	330	-167,13	0,75	
73				0,7375	76,25	1673,7				
74		0,75		-	0,3575	105,5	1984,9	1386,5	-390,87	0,34
75					0,33	64	2006,4			
76					0,32	54,75	2011,7			
77			1	0,5	80	1829,3	100	-420	0,5	
78				0,495	75	1856,1				
79			2	0,645	81	1689,8	320	-125,4	0,64	
80				0,6325	77	1716,7				
81			3	0,7575	80	1620,1	300	-147,25	0,76	
82	0,7475			77	1636,2					

Распływ цементной суспензии (см. табл. 3.3) зависит от водоцементного отношения. Однако при наполнении бетонной смеси 15% диатомита и при концентрации СП, равной 0,25%, наблюдается более высокая водопотребность, чем при том же содержании диатомита и при концентрациях СП 0,5 и 0,75%. Данные табл. 3.3 можно объяснить следующим образом. Исследованная тонкодисперсная смесь состоит из пяти компонентов: портландцемента, диатомита, хризотила, суперпластификатора «Melflux 5581» и воды. Четыре компонента взаимодействуют с водой, но не с простой водой, а раствором «Melflux 5581». Самыми химически активными компонентами являются трехкальциевый силикат  $C_3S$  и трехкальциевый алюминат  $C_2A$ . Имея деформированную кристаллическую решетку с ионно-ковалентными связями, эти минералы взаимодействуют с полярными молекулами воды и с полярными эфирными функциональными группами СП. Тонкоизмельченный пористый диатомит, обладая высокой адсорбирующей способностью, адсорбирует и поглощает молекулы воды в нанопорах. Ионы  $Ca^{+2}$  и выделяющиеся при гидратации известь  $Ca(OH)_2$  взаимодействует с активными кремнеземом диатомита с образованием гидросиликатов кальция (ГСК), повышая прочность стенок пор. Жесткие полые нановолокна хризотила также

поглощают воду в нанотрубчатую структуру и армируют матрицу. Структура любого бетона дислокационная; плотность дислокаций в ГСК достигает  $10^{13}\text{см}^{-2}$  [35]. Дислокации обладают способностью перемещаться в структуре и размножаться. Если дислокации выходят на поверхность, то прочность бетона уменьшается. Задача заключается в том, чтобы остановить движение дислокаций, «заморозить» их в структуре. Эту функцию выполняют нановолокна хризотила. При перемещении дислокации встречаются на своем пути нановолокна хризотила, натываются на них и останавливаются. Так как нановолокна диспергированы в структуре, то скопления дислокаций у нановолокон маловероятно и возникновение нанотрещин тормозится. Трещиностойкость при этом повышается.

Введенный в бетонную смесь суперпластификатор «Melflux 5581» выполняет пластифицирующую функцию; при взаимодействии с водой макромолекулы диссоциируют на маленькие катионы и крупные макроанионы, которые адсорбируются на поверхности частиц – цемента, диатомита, хризотила, ГСК и взаимодействуют с ними таким образом, что отрицательные заряды связываются с положительно заряженными атомами кальция, магния, алюминия и др. Длинные гибкие углеводородные цепи СП оказываются на поверхности частиц, изменяя электрокинетический потенциал ( $\xi$ -потенциал), вызывая взаимное отталкивание частиц. Кроме того, взаимное отталкивание усиливается сферическим эффектом эфирных цепей полимера. В работе [35] показано, что размеры наночастиц ГСК составляет от 5 до 100 нм. Наночастицы – это нанорадикалы с большим запасом поверхностной энергии, имеют вид нановолокон. Взаимодействие происходит между радикальными нановолокнами ГСК и октаэдрическими слоями  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с образованием прочных донорно-акцепторных связей Mg-O.

### 3.3. Исследование влияния модифицирующих добавок на реотехнологические свойства диатомовых, цементно-диатомовых и хризотилсодержащих суспензий

Повышение реотехнологических характеристик суспензий смешанного цемента возможно за счет применения добавок пластифицирующей группы. С учетом многокомпонентности вяжущего и отсутствия литературных данных по свойствам смешанных цементов, в которых одновременно используется хризотил и диатомит, необходимо исследование эффективности использования тех или иных пластификаторов и суперпластификаторов различной химической природы.

Установлено влияние содержания диатомита, хризотила и СП Melflux 5581 на водопотребность и плотность цементной суспензии на основе бездобавочного цемента марки 500ДО ОАО «Вольскцемент», очищенного от примесей 5%-м раствором соляной кислоты. В табл. 2 показано влияние содержания хризотила и СП на водопотребность цементной суспензии. Результаты исследований влияния содержания хризотила и СП на водопотребность цементной суспензии представлены в табл. 3.4.

Установлено, что при наполнении бетонной смеси диатомитом, в количестве равном 5 и 10% и при концентрации СП, равной 0,25%, 0,5% и 0,75%, но при отсутствии хризотила, водопотребность В/Ц смеси сравнительно невелика, а плотность суспензии составляет около 2000 кг/м<sup>3</sup>.

Т а б л и ц а 3 . 4

Влияние содержания хризотила и СП на водопотребность  
цементной суспензии

п/п	СП, %, от цемента	Хризотил, %, от цемента	В/Ц	РЦ, мм	Коэффициенты уравнения (РЦ=a×В/Ц+b):		В/Ц <sub>расч</sub> (из уравнения)	
					a	b		
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	0,25	-	0,22	66	1270	-212,33	0,23	
2			0,27	130				
3			0,25	119				
4		1	0,42	86	460	-107,5	0,41	
5				0,38				72
6		2	0,47	66	300	-75,5	0,52	
7				0,52				81
8		3	0,60	76	330	-120,42	0,61	
9				0,57				68
10				0,62				85
11	0,30			142				
12	0,5	-	0,25	128	543,98	-16,104	0,18	
13			0,20	100				
14			0,19	80				
15			0,55	112				
16		1	0,35	58	275,8	-36,648	0,42	
17				0,46				95
18				0,40				73
19		2	0,45	60	376	-107,6	0,50	
20				0,52				88
21				0,48				76
22	0,5			82				

Окончание табл. 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	
23	0,5	3	0,55	60	346,67	-130,67	0,61	
24			0,62	86				
25	0,75	-	0,22	124	1196,5	-135,9	0,19	
26			0,20	117				
27			0,19	102				
28			0,19	91				
29		1	0,42	90	328,29	-48,33	0,39	
30			0,32	58				
31			0,37	68				
32			2	0,395	83	240	-42,8	0,51
33		0,47		70				
34		0,50		79				
35		3		0,54	66	235,61	-60,726	0,60
36				0,57	76			
37				0,59	77			
38				0,62	87			

Образуется жесткая бетонная смесь, но содержащийся в ней СП пластифицирует смесь, обеспечивает ее подвижность и удобоукладываемость. Наполнение бетонной смеси хризотилом в количестве 1, 2 и 3% от массы цемента, приводит к значительному увеличению водопотребности, при этом плотность бетонной смеси уменьшается, так как происходит не только разбавление бетонной смеси водой, но и за счет разбухания диатомита, пористость которого составляет 92%. При наполнении бетонной смеси 15% диатомита и при дозировке СП 0,25, 0,5 и 0,75%, при увеличении содержания хризотила от 1% до 3% водопотребность увеличивается, а плотность бетонной смеси уменьшается.

Распływ цементной суспензии, как следует из табл. 3.4, зависит от водоцементного отношения. Однако при наполнении бетонной смеси 15% диатомита и при концентрации СП, равной 0,25%, становится более высокой водопотребность, чем при том же содержании диатомита и при концентрациях СП 0,5 и 0,75%.

Матрица песчаной бетонной смеси состоит из пяти компонентов: портландцемента, диатомита, хризотила, суперпластификатора «Melflux 5581» и воды. Четыре компонента взаимодействуют с водой, но не с простой водой, а раствором «Melflux 5581». СП активизирует воду. Самыми химически активными компонентами цемента являются трехкальциевый силикат  $C_3S$  и двухкальциевый силикат  $C_2S$ .

Исследование водопотребности суспензий вяжущего с добавкой СП показало, что использование высокоэффективного СП нового поколения на

поликарбоксилатной основе Melflux 5581 позволяет повысить дозировку диатомита на 5..7 % без ухудшения текучести смеси (табл. 3.5).

Как отмечалось ранее, введение в смешанное вяжущее волокон хризотила в количестве 1...3 % приводит к сильному повышению водопотребности. Даже максимальная дозировка СП – 0,75 % не позволяет заметно снизить водопотребность цемента с добавкой волокон (рис. 3.14).

Установлено, что при увеличении доли диатомита в смешанном вяжущем водопотребность составов с различным содержанием хризотила повышается. Добавки СП Melflux 5581 оказывают менее заметное влияние на водопотребность чем изменение количества наполнителя. Увеличение содержания диатомита с 0 до 10% от массы цемента приводит к увеличению водопотребности от 40 до 80%.

Т а б л и ц а 3 . 5

Водопотребность (В/Ц) смешанного вяжущего с добавкой СП Melflux 5581 при различном содержании хризотила и диатомита

СП, %	Хризотил, %	Диатомит, %			
		0	5	10	15
0,25	0	0,230	0,302	0,397	0,519
	1	0,408	0,465	0,561	
	2	0,518	0,585	0,661	
	3	0,607	0,680	0,804	
0,5	0	0,177	0,241	0,306	0,350
	1	0,423	0,462	0,505	
	2	0,499	0,570	0,627	
	3	0,608	0,675	0,730	
0,75	0	0,185	0,212	0,288	0,340
	1	0,391	0,436	0,490	
	2	0,512	0,548	0,625	
	3	0,597	0,647	0,740	



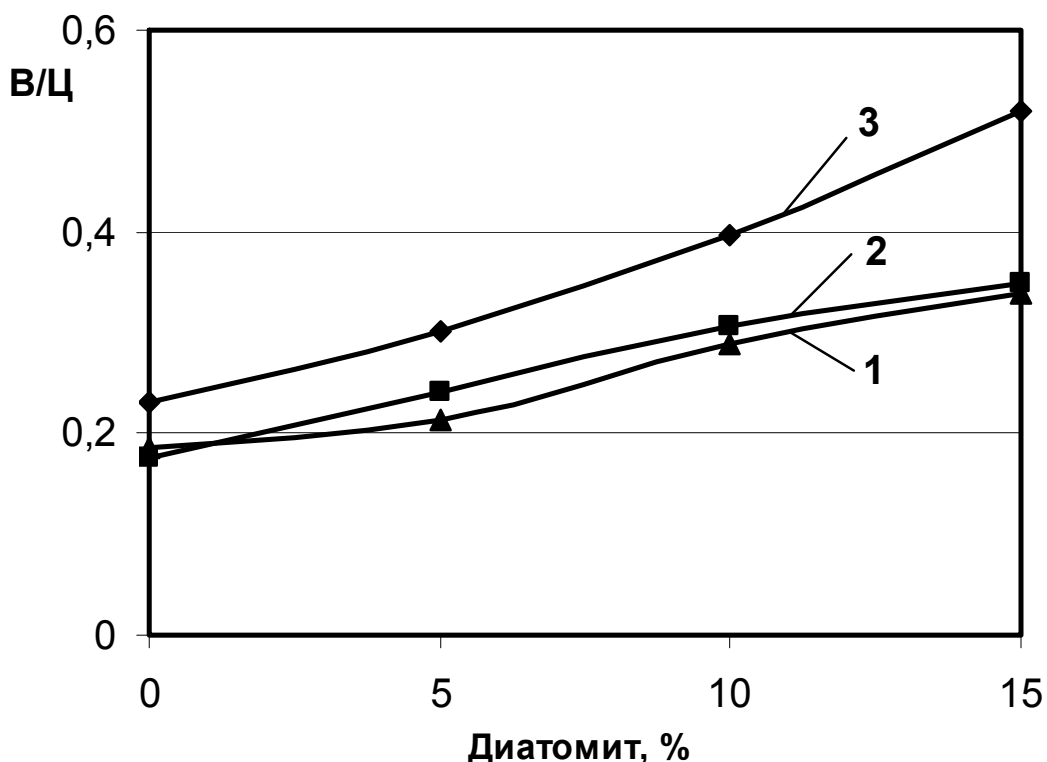


Рис 3.14. Влияние доли диатомита в смешенном вяжущем на его водопотребность при различной дозировке Melflux 5581: 1 – 0,25%; 2 – 0,5%; 3 – 0,75%

Влияние диатомита и хризотила на расплывы их водных суспензий из микровискозиметра представлены в табл.3.6.

Таблица 3.6

Водопотребность водных суспензий диатомита и хризотила

Содержание компонентов				Свойства	
Диадомит, г	Хризотил	ГП – «Хиде-тал ГП-γ9»	Вода	В/Г	Распływ, см
10	-	-	11	1,1	2,8
10	-	1%	14	1,4	2,4
			15	1,5	2,8
-	3	-	45	15	2,4

В результате исследований (табл. 3.6) выявлено очень высокое структурирование суспензий хризотила. Суспензия хризотила имеет равноподвижную консистенцию с суспензией диатомита, при четырехкратном увеличении воды. Ни суперпластификаторы старого поколения на нафталинсульфонатной основе, ни гиперпластификаторы нового поколения на поликарбоксилатной основе не пластифицируют хризотил в суспензиях. Поэтому дозировка хризотила должна быть в пластичных бетонах очень малой, не превышающей 0,5-0,75%. Такая дозировка вполне достаточна для nanoармирования бетонов

### Выводы по главе 3

1. Установлено влияние добавок на реотехнологические свойства смесей. Наибольшая растекаемость смеси была достигнута при использовании гиперпластификатора «Хидетал ГП-γ9» и суперпластификатора Melflux 5581. С увеличением содержания пластификатора расплыв цементной суспензии (РЦ) увеличивается и оптимальная концентрация добавки составляет около 0,5% от массы цемента.

2. Установлено влияние минеральных наполнителей на реотехнологические свойства смесей. Водная суспензия на основе хризотила имеет по сравнению с суспензией диатомита значительно более высокое водотвердое отношение. При введении ГП «Хидетал ГП-γ9» в суспензию диатомита происходит загущение смеси при увеличении водотвердого отношения на 36 %.

Экспериментально установлено, что введение волокон хризотила в смешанное вяжущее в количестве 1...3 % существенно повышает водопотребность суспензий и будет сильно структурировать бетонные смеси.

3. Выявлено, что увеличение дозировки модифицированной и немодифицированной минеральной добавки диатомита снижает расплыв смеси, но в составах с модифицированным диатомитом это снижение значительно меньше. Для получения равноподвижных смесей содержание модифицированного диатомита должна быть на 4...6 % больше, чем на немодифицированном диатомите.

4. Установлено, что водопотребность суспензий вяжущего эффективно регулируется добавкой СП Melflux 5581. Введение Melflux 5581 позволяет повысить дозировку диатомита на 5..7 % без ухудшения текучести смеси. Введение в смешанное вяжущее волокон хризотила в количестве 1...3 % приводит к сильному повышению водопотребности. Даже при максимальной дозировке СП – 0,75 % из-за слабой адсорбции молекул СП на нанотрубках хризотила.

5. Обработка диатомита соляной кислотой позволяет улучшить его реологические свойства при использовании в качестве активной минеральной добавки. Модификация поверхности диатомита позволяет повысить удобоукладываемость смеси. Расплыв цементной суспензии зависит от водоцементного отношения. Однако при наполнении бетонной смеси 15% диатомита и при концентрации СП, равной 0,25%, наблюдается более высокая водопотребность, чем при том же содержании диатомита и при концентрациях СП 0,5 и 0,75%.

## Глава 4. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ И РАЗРАБОТКА ИХ СОСТАВОВ

### 4.1. Влияние минеральных наполнителей и модифицирующих добавок на основные прочностные свойства бетонов

Прочность конструкционных бетонов является интегральной характеристикой их свойств и ее регулирование при синтезе новых материалов важная научно-практическая задача. Наибольший эффект при регулировании прочностных характеристик цементных бетонов достигается при активации поверхности минеральных компонентов бетона и применении активированного диатомита и хризотила.

Установлено влияние волокон хризотила в качестве добавки, повышающей прочностные свойства цементно-песчаного раствора. В исследовании был использован центральный композиционный ортогональный трехфакторный план. В качестве варьируемых факторов и уровней варьирования были выбраны: расход хризотилового волокна  $x_1$  ( $1,5 \pm 1,5\%$ ), суперпластификатора  $x_2$  Melflux 5581 ( $0,5 \pm 0,3\%$ ) и водоцементное отношение  $x_3$  ( $0,7 \pm 0,1$ ).

Статистический анализ полученных данных позволил найти математическую модель, описывающую влияние дозировки хризотила ( $x_2$ ), суперпластификатора ( $x_1$ ) и водоцементного отношения ( $x_3$ ) на прочность при изгибе  $R_{и}$  и  $R_{сж}$  сжатии:

$$R_{и} = 7,52 - 0,183 \cdot x_1 + 0,188 \cdot x_2 - 0,238 \cdot x_3 - 0,294 \cdot x_1 x_2 - 0,505 \cdot x_1 x_3 - 1,529 \cdot x_1^2 + 1,329 \cdot x_2^2 + 0,356 \cdot x_3^2;$$

$$R_{сж} = 24,81 + 0,920 \cdot x_2 - 6,721 \cdot x_3 - 1,650 \cdot x_1 x_3 - 4,551 \cdot x_2 x_3 - 2,611 \cdot x_1^2 + 1,889 \cdot x_2^2 + 2,890 \cdot x_3^2.$$

Построенные по этой математической модели графики приводятся на рис. 4.1 (а-е).

Анализ прочностных характеристик смесей (рис.4.1) показывает, что использование СП Melflux 5581 вызывает замедление твердения через 1 сутки, но через 3 суток прочности составов приблизительно равны. Наибольшей прочностью характеризуются составы с добавкой гиперпластификатора «Хидетал ГП-γ9» и суперпластификатора Melflux 5581.

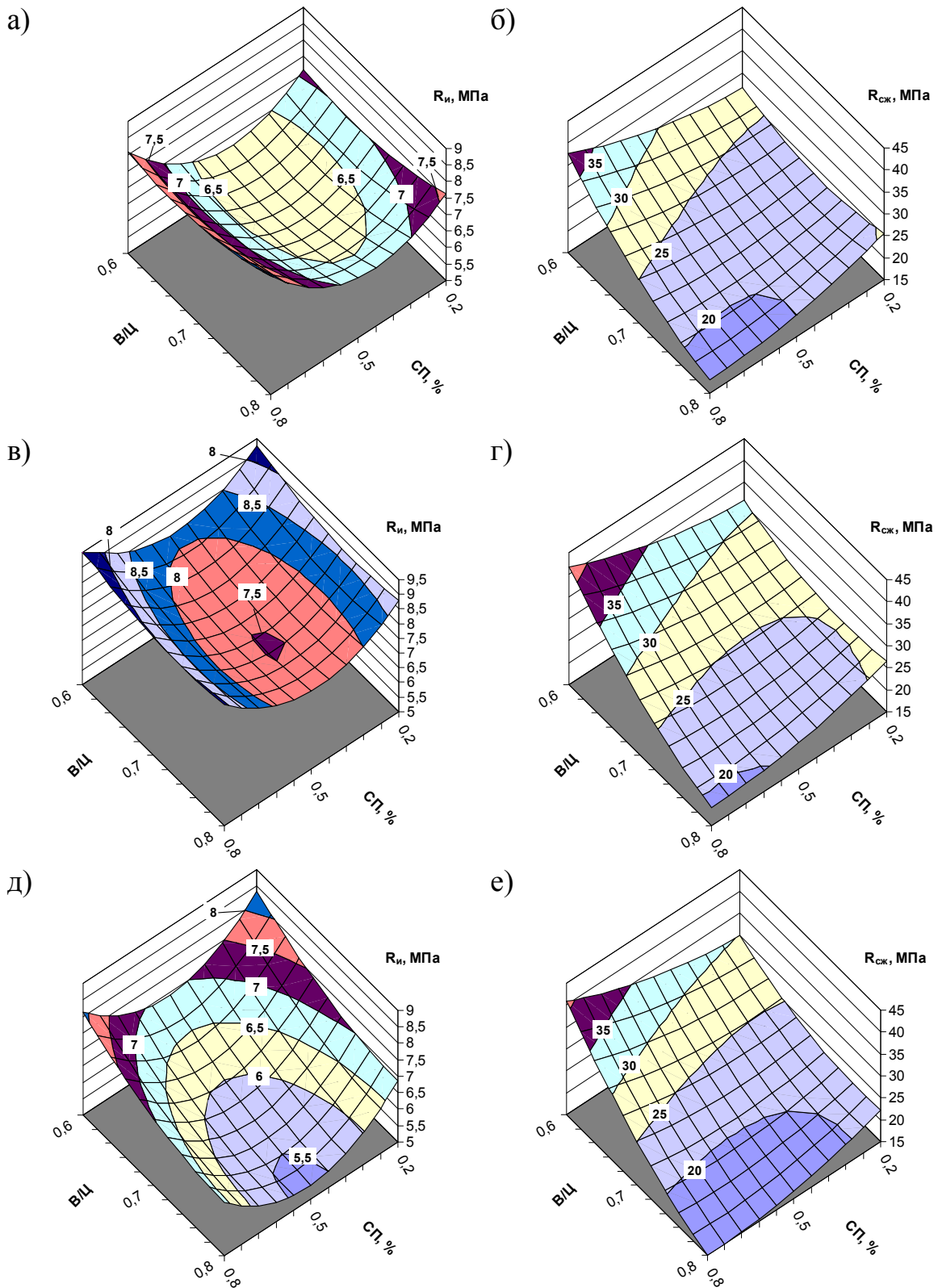


Рис. 4.1. Влияние водоцементного отношения и дозировки СП на прочность при изгибе (а, в, д) и сжатии (б, г, е) при различном расходе хризотила: без добавки (а, б); 1,5 % (в, г); 3 % (д, е)

Анализ результатов показывает, что при низком водоцементном отношении прочность при сжатии при увеличении дозировки СП возрастает, что объясняется улучшением удобоукладываемости и уплотнения смеси. При высоком В/Ц наблюдается противоположная тенденция: при повышении расхода СП прочность снижается. Причиной этой закономерности является, вероятно, повышение расслоения и неоднородности смеси. Для прочности при изгибе отмечено снижение этого показателя при увеличении дозировки СП до 0,5%. Дальнейшее повышение расхода СП приводит к росту прочности (рис. 4.1а, в и д).

Проведенные исследования показали, что оптимальная дозировка хризотила в заданном интервале 0-3% – 1,5 %, так как при этом расходе волокон прочность при изгибе на 20...35 %, а при сжатии на 10-11 % выше, чем в составах без хризотила и с 3 % этой добавки. Однако в бетонах нового поколения она может быть снижена с учетом существенного повышения прочности цементно-минеральной матрицы.

Изучено влияние модифицированного и немодифицированного диатомита на среднюю плотность и прочность при сжатии бетонов. При этом, с целью термической активации твердения образцы пропаривали при температуре 85<sup>0</sup>С по режиму: 20 часов. Выдержка при 20<sup>0</sup>С – 2 часа; 4 часа – подъем температуры до 85<sup>0</sup>С; 18 часов – изотермия при 85<sup>0</sup>С; остывание в пропарочной камере. Состав песчаного бетона Ц:П=1:3 при В/Ц=0,6. Осадка конуса на встряхивающем столике составила для состава с модифицированным диатомитом 18 см, с немодифицированным 14 см.

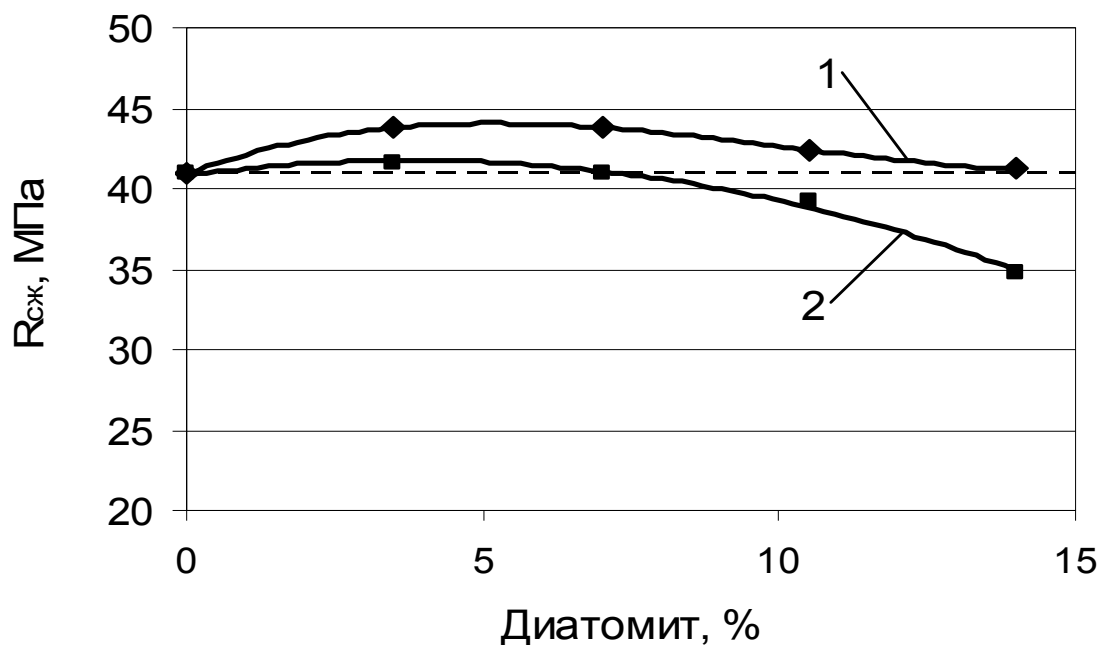


Рис. 4.2. Влияние модифицированного (1) и немодифицированного (2) диатомита на прочность при сжатии (в) после тепловлажностной обработки цементно-песчаного раствора

Выявлено различие в показателях прочности составов с добавкой модифицированного и немодифицированного диатомита. При повышении дозировке немодифицированного диатомита до 6..7 % прочность практически не изменяется, а при большем расходе добавки заметно снижается. При введении в смесь модифицированного диатомита отмечается повышение прочности на 8...9 % при дозировке добавки 4...6 %. При повышении расхода модифицированного диатомита до 14 % прочность постепенно снижается до показателей прочности контрольного бездобавочного состава. Различия прочностных показателей не более 10%, но статистическая обработка результатов показала, что повышение прочности в составах с модифицированным диатомитом можно считать достоверным.

Таким образом, тепловая обработка при малой температуре несущественно повышает прочность образцов.

Установлено влияние содержания хризотила на прочностные характеристики бетона после тепловлажностной обработки в зависимости от водоцементного отношения и степени наполнения хризотилом. (Табл.4.1). Песчаный бетон изготавливался без пластифицирующих добавок.

Т а б л и ц а 4 . 1

Прочностные характеристики бетонных образцов в зависимости от содержания хризотила и водоцементного отношения

№ п/п	Цемент	Песок	Хризотил	В/Ц	$R_{сж}$ , МПа	$R_{изг}$ МПа
1	300	750	0,5%	0,3	8,4	2,96
2				0,6	42,2	6,03
3			1,0%	0,3	12,2	3,0
4				0,45	55,8	8,1
5				0,6	20,1	4,1
6			1,5%	0,45	40,6	7,5
7				0,6	25,0	4,7

Из табл. 4.1 видно, что прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) и при изгибе ( $R_{изг}$ ) зависят как от содержания хризотила, так и от содержания воды. При содержании хризотила 0,5% и В/Ц = 0,3 наблюдаются самые низкие значения  $R_{сж}$  и  $R_{изг}$  из-за невысокой степени уплотнения образцов. Увеличение содержания воды в 2 раза увеличивает  $R_{сж}$  в 5 раз, а  $R_{изг}$  в 2 раза. Увеличение содержания хризотила до 1% при минимальном содержании воды несущественно

увеличивают  $R_{сж}$  и  $R_{изг}$ . Увеличение содержания только воды в 1,5 раза увеличивает  $R_{сж}$  в 6,6 раза, а  $R_{изг}$  почти трехкратно. Дальнейшее увеличение В/Ц до 0,45 снижает  $R_{сж}$  в 2,9 раза;  $R_{изг}$  в два раза. При увеличении хризотила до 1,5% и уменьшении воды в 1,2 раза наблюдается увеличение и  $R_{сж}$  и  $R_{изг}$ . Дальнейшее повышение содержания воды резко уменьшает только  $R_{сж}$  почти в 2 раза,  $R_{изг}$  не изменяется.

В пескобетонной смеси приведенного состава протекают два параллельных противоположных процесса с участием воды и волокнистого хризотила: разжижение смеси водой и загущение за счет поглощения воды хризотилом. При В/Ц=0,3 воды взято недостаточно, а хризотил поглощает свободную воду и обезвоживает смесь до полусухого состояния. Смесь практически не уплотняется на виброплощадке; при В/Ц=0,6 содержание воды частично сбалансировано с содержанием хризотила. Который после связывания необходимого количества воды, оставляет часть ее для поддержания пластичности и удобоукладываемости. Полная сбалансированность достигается при В/Ц=0,45 и оптимальным количеством хризотила равным 1%. Больше количество хризотила связывает и большее количество воды. Таким образом, главным фактором, приводящим к повышению прочности – это строгое соотношение между содержанием воды и количеством хризотила.

Исследована зависимость  $R_{изг}$  бетона от степени наполнения бетонной смеси хризотилом в присутствии суперпластификатора Melflux 5581 (рис.4.3).



Рис. 4.3. Зависимость прочности при изгибе от степени наполнения бетонной смеси хризотилом в присутствии суперпластификатора Melflux 5581

Исследовано действие суперпластификатора Melflux 5581 на песчаном бетоне с расходом Вольского цемента  $300 \text{ кг/м}^3$ . Количество СП Melflux 5581 принималось неизменным и составляло 0,5% от массы.

С увеличением степени наполнения образцов бетона хризотилом прочность образцов при изгибе  $R_{\text{изг}}$  уменьшается. Нановолокна хризотила собраны в «пачки» и склонны в воде к агрегированию и чтобы диспергировать их нужны большие затраты энергии. Макромолекулы суперпластификатора Melflux 5581 имеют гибкую гребнеобразную форму с боковыми также гибкими ответвлениями. СП типа Melflux 5581 это соли полиэфи́ров, которые в воде диссоциируют на положительно заряженные катионы и отрицательно заряженные макроанионы, в состав которых входят полиэфирные группы  $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ , атомы кислорода которых не поделенные пары электронов.

Очевидно, что полиномы пластификатора с отрицательно заряженными функциональными группами не адсорбируются на гидросиликате магния. Лишь при минимальной дозировке хризотила, равной 0,5% бетонная смесь может пластифицироваться при одинаковом количестве воды с контрольной смесью.

Для окончательного заключения о влиянии диатомита и хризотила на реотехнологические свойства бетонных смесей и прочностные показатели бетона использовали рецептуру порошково-активированных песчаных бетонов нового поколения (табл. 4.2-4.7).

Применяли цементы трех заводов с одинаковыми марками, использовали микрокварц ЛГОК с  $S_{\text{уд}} = 5000 \text{ см}^2/\text{г}$  и два вида пластифицирующих добавок Хидетал ГП  $\gamma 9$  и Melflux 5581 российского и германского производства. Составы были изготовлены с использованием рядовых песков, содержащие, по результатам испытаний гранулометрического состава, разное количество тонкой фракции 0-,63 мм и грубой 0,63-5 мм. Составы с индексом «А» изготавливались без диатомита и хризотила, а с индексом «Б» с их использованием. Как следует из анализа табл. 4.2. и 4.3 порошково-активированный бетон без диатомита и хризотила имеет самопроизвольный распыл из конуса Хагерманна 206 мм. Условная реологическая матрица I-рода  $I_{\text{ВД}}^{\text{ПГ}}$  отношение объема водно-дисперсной суспензии  $V_{\text{вд}}$  к объему тонкого песка  $V_{\text{пт}}$ , равна 1,45. Реологическая матрица II-рода  $I_{\text{ЦДП}}^{\text{ПЗ}}$  – отношение объема воднодисперсно-тонкозернистой суспензии к объему песка заполнителя равна 1,87. Растекаемость смеси из конуса Хагерманна была 206 мм. Бетон имел прочность 39,8 МПа, морозостойкость – 200 циклов.



Таблица 4.2

## Состав порошково-активированного песчаного бетона (ПАПБ-1А)

№ п/п	Наименование компонентов	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Объем на 1 м <sup>3</sup> , л	В/Ц, В/Т	ρ, кг/м <sup>3</sup>	$\frac{P_M}{C}$	$\frac{P_T}{C}$	$\frac{P_3}{C}$	Прочность МПа, через сут.			Мороз-ть Кол-во циклов
									1	7	28	
1	2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Цемент Ульяновский (Ц) ЦЕМ I 42,5Н, ρ=3100 кг/м <sup>3</sup>	400	129,0	0,55					$R_{сж}=13,8$	$R_{сж}=23,2$	$R_{сж}=39,8$	F 200
2	Микрокварц ЛГОК (Пм), $S_{уд} = 5000 \text{ см}^2/\Gamma$ ρ=2650 кг/м <sup>3</sup>	200	75,5	0,0954	2280	0,5	1,93	2,31	$R_{нзг}=4,2$	$R_{нзг}=6,5$	$R_{нзг}=7,2$	
3	Песок (Пт) «Ртищевского карьера» фр. 0-0,63 общ. рас-ход $M_k = 2,31$ ; ρ=2610 кг/м <sup>3</sup>	424 800 376	162 306,5 179						$\sum \frac{P}{C} = 4,75$			
4	Песок (Пз) «Ивано-Хромцовский» фр. 0-0,63 общ. рас-ход $M_k = 2,97$ ; ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	351 900 549	130 333,3 203						$\frac{I_{Пт}}{I_{Вд}} = 1,45$ $\frac{I_{Пз}}{I_{ЦДП}} = 1,87$			
5	ГП Хидегал 9γ ρ=1190 кг/м <sup>3</sup>	4 (1%)	3,36						РК 206 (распльив ко- нуса Хагер- манна)			
6	Диатомит (Д) ρ=2400 кг/м <sup>3</sup>	-	-									
7	Хризотил ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	-	-									
8	$\Sigma M_{сух}$ $\Sigma V_{сух}$ Вода	2304 - 220	- 847,6 220									
9	$M_{б.с.}$ $V_{б.с.}$	2524 -	- 1067,6									

Таблица 4.3

## Состав порошково-активированного песчаного бетона (ПАПБ-1Б)

№ п/п	Наименование компонентов	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Объем на 1 м <sup>3</sup> , л	В/Ц, В/Т	ρ, кг/м <sup>3</sup>	P <sub>М</sub> Ц	P <sub>Т</sub> Ц	P <sub>З</sub> Ц	D Ц	Прочность МПа, через сут.			Мороз-ть Кол-во циклов
										1	7	28	
1	2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Цемент Ульяновский ЦЕМ I 42,5Н, ρ=3100 кг/м <sup>3</sup>	360	116,1	0,61						R <sub>сжк</sub> =16,4	R <sub>сжк</sub> =25,8	R <sub>сжк</sub> =44,3	
2	Микрокварц ЛГОК (ПМ), S <sub>уд</sub> = 5000 см <sup>2</sup> /г, ρ=3100 кг/м <sup>3</sup>	200	75,5	0,0952	2295	0,5	1,93	2,31	0,11	R <sub>изг</sub> =4,5	R <sub>изг</sub> =7,3	R <sub>изг</sub> =8,4	F 200
3	Песок (Пг) «Ртищевского карьера» M <sub>к</sub> = 2,31; ρ=2610 кг/м <sup>3</sup>	424 800 376	162 306,5 179							$\sum \frac{P}{C} = 5,27$			
4	Песок (Пз) «Ивано-Хромцовский» M <sub>к</sub> = 2,97; ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	351 900 549	130 333,3 203										PK 115 (расплав нуса Хагерманна)
5	ГП Хидетал 9γ ρ=1190 кг/м <sup>3</sup>	3,6 (1%)	3							$I_{ВД}^{ПТ} = 1,47$ $I_{ЦДП}^{ПЗ} = 1,89$			
6	Диатомит (Д) ρ=2400 кг/м <sup>3</sup>	40	16,6										Ц <sub>Rc</sub> <sup>уд</sup> = 8,12 кг/МПа; R <sub>Ц</sub> <sup>уд</sup> = 0,123 МПа/кг
7	Хризотил ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	5,1	1,88										
8	ΣM <sub>сух</sub> ΣV <sub>сух</sub> Вода	2308,7 - 220	- 852,9 220										
9	M <sub>б.с.</sub> V <sub>б.с.</sub>	2528,7 -	- 1072,9										

Таблица 4.4

## Состав порошково-активированного песчаного бетона (ПАПБ-2А)

№ п/п	Наименование компонентов	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Объем на 1 м <sup>3</sup> , л	В/Ц, В/Т	ρ, кг/м <sup>3</sup>	П <sub>м</sub> Ц	П <sub>т</sub> Ц	П <sub>з</sub> Ц	Прочность МПа, через сут.			Мороз-ть Кол-во циклов
									1	7	28	
1	2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Цемент Вольский ЦЕМ I 42,5Н, ρ=3150 кг/м <sup>3</sup>	400	129	0,55					R <sub>сжк</sub> =17,1	R <sub>сжк</sub> =29,2	R <sub>сжк</sub> =38,3	200
2	Микрокварц ЛГОК (ПМ), S <sub>уд</sub> = 5000 см <sup>2</sup> /г ρ=2650 кг/м <sup>3</sup>	200	75,5	0,095	2295	0,55	2,15	2,5	R <sub>изг</sub> =4,5	R <sub>изг</sub> =6,6	R <sub>изг</sub> =7,5	
3	Песок (Пт) «Ртищевского карьера» M <sub>к</sub> = 2,31; ρ=2610 кг/м <sup>3</sup>	424 800 376	162 306,5 179						$\frac{\Sigma П}{Ц} = 4,75$			
4	Песок (Пз) «Ивано-Хромцовский» M <sub>к</sub> = 2,97; ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	351 900 549	130 333,3 203						И <sub>ВД</sub> <sup>Пт</sup> = 1,45 И <sub>ЦДП</sub> <sup>Пз</sup> = 1,87			
5	ГП Хидетал 9γ ρ=1190 кг/м <sup>3</sup>	4	3,36						РК 240 (распылив конуса Хагерманна)			
6	Диатомит ρ=2400 кг/м <sup>3</sup>	-	-									
7	Хризотил ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	-	-									
8	ΣM <sub>сух</sub> ΣV <sub>сух</sub> Вода	2304 - 220	- 847,36 220									
9	M <sub>б.с.</sub> V <sub>б.с.</sub>	2524 -	1067,36									

Таблица 4.5

## Состав порошково-активированного песчаного бетона (ПАПБ-2Б)

№ п/п	Наименование компонентов	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Объем на 1 м <sup>3</sup> , м <sup>3</sup> , л	В/Ц, В/Т	ρ, кг/м <sup>3</sup>	П <sub>м</sub> / Ц	П <sub>т</sub> / Ц	П <sub>з</sub> / Ц	D / Ц	Прочность МПа, через сут.			Мороз-ть Кол-во циклов
										1	7	14	
1	2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Цемент Вольский ЦЕМ I 42,5Н, ρ=3150 кг/м <sup>3</sup>	360	116,1	0,61						R <sub>сжк</sub> =24,3	R <sub>сжк</sub> =43,9	R <sub>сжк</sub> =51,1	F 300
2	Микрокварц ЛГОК (Пм), S <sub>уд</sub> = 5000 см <sup>2</sup> /г ρ=2650 кг/м <sup>3</sup>	200	75,5	0,095	2310	0,55	2,15	2,5	0,11	R <sub>нпзг</sub> =4,7	R <sub>нпзг</sub> =7,9	R <sub>нпзг</sub> =8,63	
3	Песок (Пт) «Ртищевского карьера» M <sub>к</sub> = 2,31; ρ=2610 кг/м <sup>3</sup>	424 800 376	162 306,5 179							Ц <sub>Rc</sub> <sup>уд</sup> = 7,0 кг/МПа; R <sub>Ц</sub> <sup>уд</sup> = 0,141 МПа/кг;			
4	Песок (Пз) «Ивано-Хромцовский» M <sub>к</sub> = 2,97; ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	351 900 549	130 333,3 203										
5	ГП Хидетал 9у ρ=1190 кг/м <sup>3</sup>	4	3,36							Σ П / Ц = 5,27			
6	Диатомит (Д) ρ=2400 кг/м <sup>3</sup>	40	16,6										
7	Хризотил ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	5,1	1,88							И <sub>Вд</sub> <sup>Пт</sup> = 1,47 И <sub>Цддт</sub> <sup>Пз</sup> = 1,89			
8	Σ M <sub>сух</sub> Σ V <sub>сух</sub> Вода	2309,1 - 220	- 852,94 220										
9	M <sub>б,с</sub> V <sub>б,с</sub>	2529,1	72,9										

Таблица 4.6

## Состав порошково-активированного песчаного бетона (ПАПБ-3А)

№ п/п	Наименование компонентов	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Объем на 1 м <sup>3</sup> , л	В/Ц, В/Г	ρ, кг/м <sup>3</sup>	$\frac{П_М}{Ц}$	$\frac{П_Т}{Ц}$	$\frac{П_{СР}}{Ц}$	$\frac{П_3}{Ц}$	$\frac{Д}{Ц}$	Прочность МПа, через 28 сут.			Мороз-ть Кол-во циклов
											1	7	28	
1	2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	16	15	16	
1	Цемент Красноярский ЦЕМ I 42,5Н, ρ=3050 кг/м <sup>3</sup>	421,2	135,8	0,56	2290	0,68	1,26	0,94	1,27	-	$R_{сжк}=18,0$	$R_{сжк}=34,3$	$R_{сжк}=46,0$	
2	Микрокварц ЛГОК (Пм), $S_{уд} = 5000 \text{ см}^2/\text{г}$ ; ρ=2650 кг/м <sup>3</sup>	289	109	0,108		$R_{нзг}=4,7$	$R_{нзг}=6,5$	$R_{нзг}=7,8$						
3	Песок (Пт) «Ртищевского карьера» $M_k = 2,31$ ; ρ=2610 кг/м <sup>3</sup> фр. 0-0,63	531	203,4		$\frac{\Sigma П}{Ц} = 4,17$								F 200	
4	Песок (Пср) «Ртищевского карьера» $M_k = 2,31$ ; ρ=2610 кг/м <sup>3</sup> фр. 0,63-2,5	400	153,2											
5	Песок (Пз) «Ивано-Хромцовский» $M_k = 2,97$ ; ρ=2700 кг/м <sup>3</sup> фр. 0,63-5	535	198,1		РК 285 (распылив ко- нуса Хагер- манна)									$\rho_{R_c}^{уд} = 9,15 \text{ кг/МПа}$ ;
6	СП Melflux 5581 ρ=1190 кг/м <sup>3</sup>	4,21	3,53			$I_{Вд}^{Пт} = 2,3$	$I_{ЦДП}^{Пз} = 1,95$							
7	Диатомит (Д) $S_{уд} = 26000 \text{ см}^2/\text{г}$ ; ρ=2400 кг/м <sup>3</sup>	-	-											
8	Хризотил $S_{уд} = 24000 \text{ см}^2/\text{г}$ ; ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	-	-											
9	$\Sigma M_{сух}$ $\Sigma V_{сух}$ Вода	2180,4 - 237,6	803,03 - 237,6											
10	$M_{в.с}$ $V_{в.с}$	2418,01 -	- 1040,6											

Таблица 4.7

## Состав порошково-активированного песчаного бетона (ПАПБ-ЗБ)

№ п/п	Наименование компонентов	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Объем на 1 м <sup>3</sup> , м <sup>3</sup> , л	В/Ц, В/Г	ρ, кг/м <sup>3</sup>	$\frac{P_M}{C}$	$\frac{P_T}{C}$	$\frac{P_{CP}}{C}$	$\frac{P_3}{C}$	$\frac{D}{C}$	Прочность МПа, через 28 сут.			Мороз-ть Кол-во циклов
											1	7	28	
1	2	5	6	7	8	9	10		11	12	13	16	15	16
1	Цемент Красноярский ЦЕМ I 42,5Н, ρ=3050 кг/м <sup>3</sup>	390	125,8	0,56	2305	0,74	1,36	1,02	1,37	0,08	$R_{сжк}=20,1$	$R_{сжк}=41,3$	$R_{сжк}=56,0$	F 400
2	Микрокварц ЛГОК (ПМ), $S_{уд} = 5000 \text{ см}^2/\text{г}$ ; ρ=2650 кг/м <sup>3</sup>	289	109	0,108							$R_{изг}=6,2$	$R_{изг}=7,8$	$R_{изг}=8,9$	
3	Песок (ПГ) «Ртищевского карьера» $M_k = 2,31$ ; ρ=2610 кг/м <sup>3</sup> фр. 0-0,63	531	203,4		РК 240 (распльив ко- нуса Хагер- манна)	$\frac{\sum P}{C} = 4,5$	$\frac{I_{ВД}^{ПГ}}{C} = 2,32$ $\frac{I_{ПДП}^{ПЗ}}{C} = 1,92$							
4	Песок (ПСр) «Ртищевского карьера» $M_k = 2,31$ ; ρ=2610 кг/м <sup>3</sup> фр. 0,63-2,5	400	153,2											
5	Песок (ПЗ) «Ивано-Хромцовский» $M_k = 2,97$ ; ρ=2700 кг/м <sup>3</sup> фр. 0,63-5	535	198,1											
6	СП МеiFlux 5581 ρ=1190 кг/м <sup>3</sup>	3,9	3,53											
7	Диатомит (Д) $S_{уд} = 26000 \text{ см}^2/\text{г}$ ; ρ=2400 кг/м <sup>3</sup>	31,2	13											
8	Хризотил $S_{уд} = 24000 \text{ см}^2/\text{г}$ ; ρ=2700 кг/м <sup>3</sup>	1,95	0,72											
9	$\Sigma M_{сух}$	2182,05	-											
	$\Sigma V_{сух}$	-	806,75											
	Вода	220	220											
10	$M_{б.с}$	2402,05	-											
	$V_{б.с}$	-	1026,7											

Введение хризотила в количестве 1,5% и диатомита 11% от массы цемента привело к загущению бетонной смеси. Уплотнение смеси на виброплощадке в течение 3-х минут позволило получить прочность на сжатие 44,3 МПа. Удельный расход цемента на единицу прочности снизился с 10 до 8,1 кг/МПа.

При использовании Вольского цемента при тех же количествах компонентов позволило получить бетонную смесь с растекаемостью 240 мм, с прочностью бетона 38,9 МПа, с морозостойкостью 200 циклов (табл. 4.4).

Введение хризотила и диатомита, в том же количестве, что и в составе ПАПБ-1Б, так же привело к загущению смеси. Уплотнение бетонной смеси на виброплощадке позволило достигнуть более высокой прочности  $R_{сж}=51,1$  МПа. Удельный расход портландцемента снизился до 7 кг/МПа.

Последние два состава бетона были изготовлены на Красноярском цементе с более эффективным пластификатором германского производства Melflux 5581. Кроме того, использовались фракционированный тонкий песок фракции 0,14-0,63 мм и песок заполнитель фракции 0,63-5 мм с другими соотношениями компонентов к массе цемента. Была получена высокопластичная бетонная смесь за счет не только эффективного пластификатора, но и изменения условных реологических матриц I и II рода (табл. 4.6). Введение уменьшенного количества хризотила (0,5%) практически не уменьшило растекаемость бетонной смеси и позволило достигнуть более высокой прочности бетона (56 МПа), превышающей на 22% прочности бетона ПАПБ-3А. При этом прочность на растяжение при изгибе повысилась на 14%. Удельный расход цемента был самым наименьшим (6,9 кг/МПа) из всех составов.

Таким образом с использованием диатомита в количестве 10% и хризотила в количестве 0,5-1,5% могут быть изготовлены бетоны с классами прочности В30-В40.

#### 4.2. Влияние минеральных наполнителей и модифицирующих добавок на основные деформативные свойства бетонов

Для определения влияния наполнителей и модифицирующих добавок на деформативные свойства были сделаны образцы размером 10×10×40 см в количестве 6 штук. Для определения деформаций и напряжений применялись гидравлический пресс с максимальным давлением 50 тс и «Многоканальная тензометрическая станция ММТС-64.01» производства НИИ им. Чаплыгина, г. Новосибирск, которая снимала данные изменения электрических сигналов с тензодатчиков наклеенных на образцы при испытании призм на сжатие. Станция предварительно прошла тарировку.

Процент погрешности тензостанции составил 6%, что допустимо. На боковые грани призмы наклеивались тензодатчики сопротивления для измерения продольных и поперечных деформаций от воздействия сжимающих напряжений. Для исследования напряжённо-деформированного состояния образцы подготавливали следующим образом:

- проводилась зачистка мест приклеивания наждачной бумагой;
- проводилось обезжиривание поверхности;
- с помощью клея БФ2 приклеивали тензодатчик к испытываемому образцу, с последующим удалением излишков клея;
- в течение 30 минут, с помощью строительного фена, подсушивали клей и оставили твердеть в естественных условиях в течение 2 суток;
- далее устанавливались образцы на гидравлический пресс и производилось припаивание проводов станции к тензодатчикам;
- после проверки работоспособности тензостанции подавали нагрузку с шагом 2 тс и выдерживали 5 минут, параллельно снимая результаты с тензостанции (рис. 4.4).

На основании полученных результатов был построен график напряжения-деформации (рис. 4.5).



Рис. 4.4. Общий вид гидравлического пресса и тензометрической станции



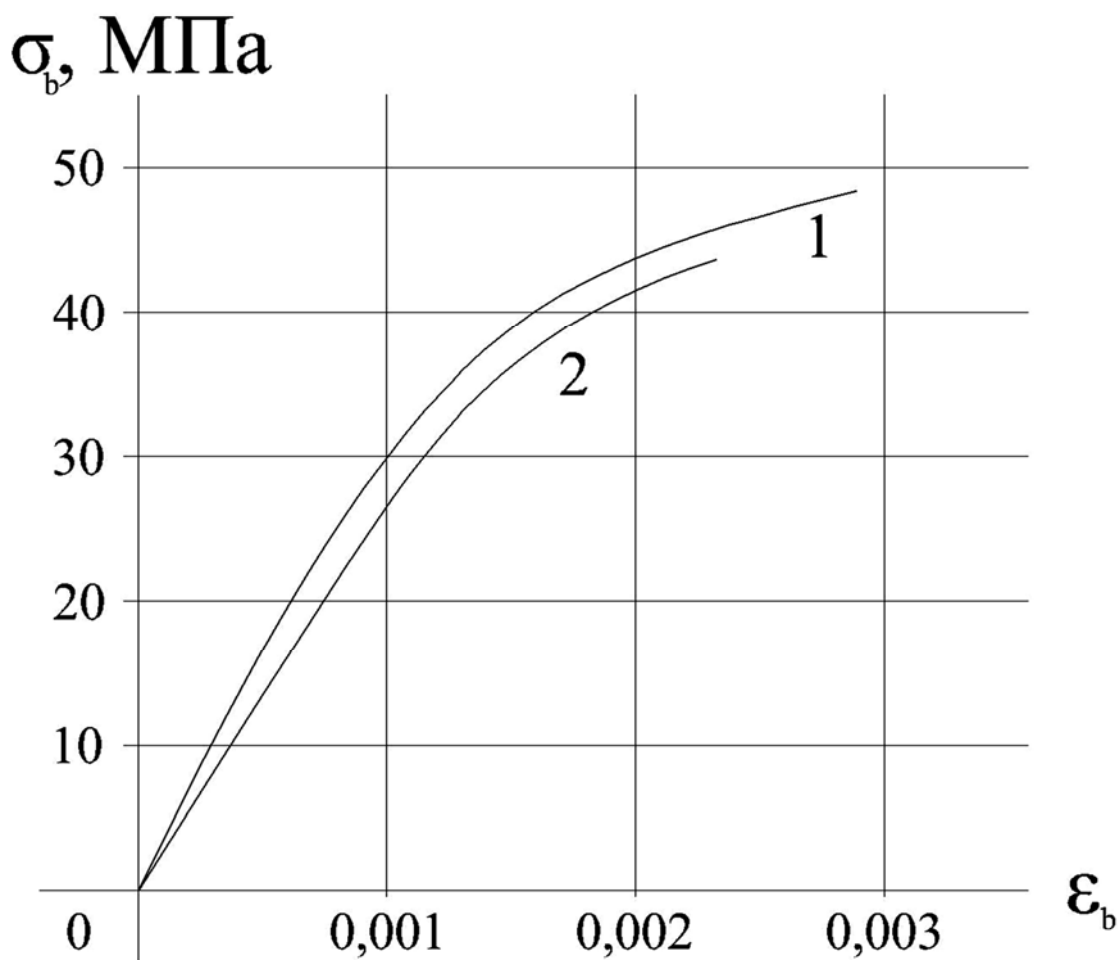


Рис. 4.5. Графики напряжения-деформации:  
1 – состав ПАЦБ 3; 2 – Контрольный образец ПБ-3.

Модуль упругости в соответствии с ГОСТ 24452-80 «Бетоны. Методы определения призмочной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона» [3], СП 52-101-2003 «Бетонные и железобетонные конструкции без предварительного напряжения арматуры» [122], СНиП 2.03.04-84 «Бетонные и железобетонные конструкции, предназначенные для работы в условиях воздействия повышенных и высоких температур» [117] определялся при напряжениях, равных  $0,3R_c$ . Значение модуля упругости для трех призм контрольного состава составляет 29600 МПа, а для разработанного состава цементного бетона 33300 МПа.

Также были определены характеристики трещиностойкости. Как формулируется в ГОСТ 29167-91 «Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении» определяемые характеристики трещиностойкости используют для:

- сравнения различных вариантов состава, технологических процессов изготовления и контроля качества бетонов;
- сопоставления бетонов при обосновании их выбора для конструкций;
- расчетов конструкций с учетом их дефектности и условий эксплуатации;
- анализа причин разрушений конструкций. [45]

Определение характеристик проводилось по методике ГОСТ 29167-91, с помощью измерительно-вычислительного комплекса «АСИС-1» производства НПП «ГЕОТЕК» по схеме представленной на рис. 4.6.

Для выявления характеристик нормированных ГОСТом необходимо было определить не только значения модуля упругости бетонов при осевом сжатии, но и при осевом растяжении, а также зависимости прогиба балочек от действующей силы (рис. 4.7).

Дополнительно определены зависимости модуля деформаций от прогибов балок (рис. 4.8) и влияние действующей силы на модуль деформации (рис. 4.9).

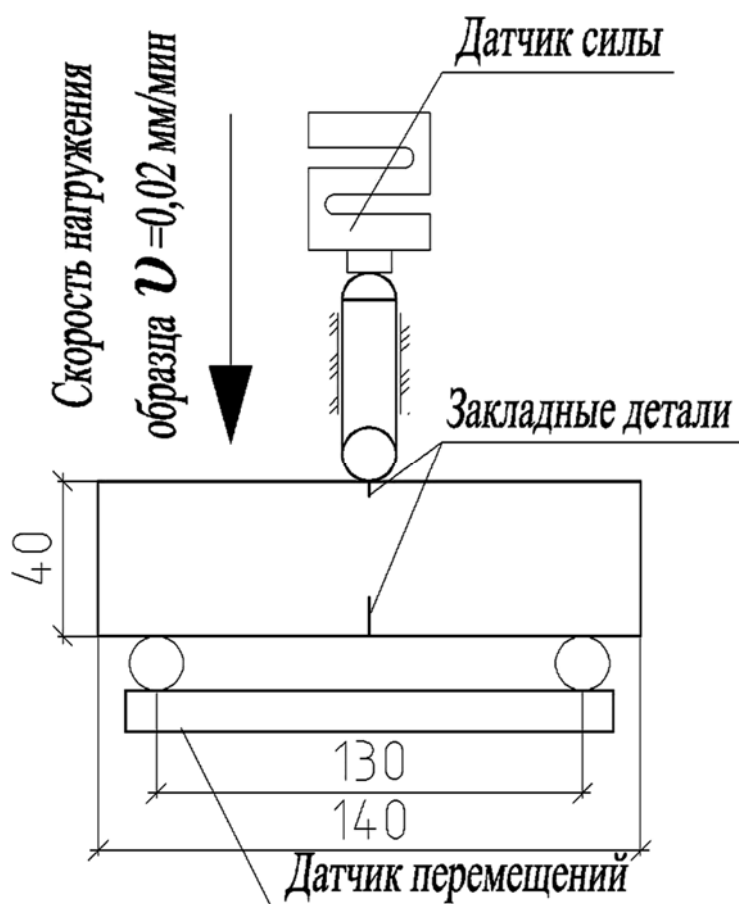


Рис. 4.6. Схема испытания образца на приборе «АСИС-1».

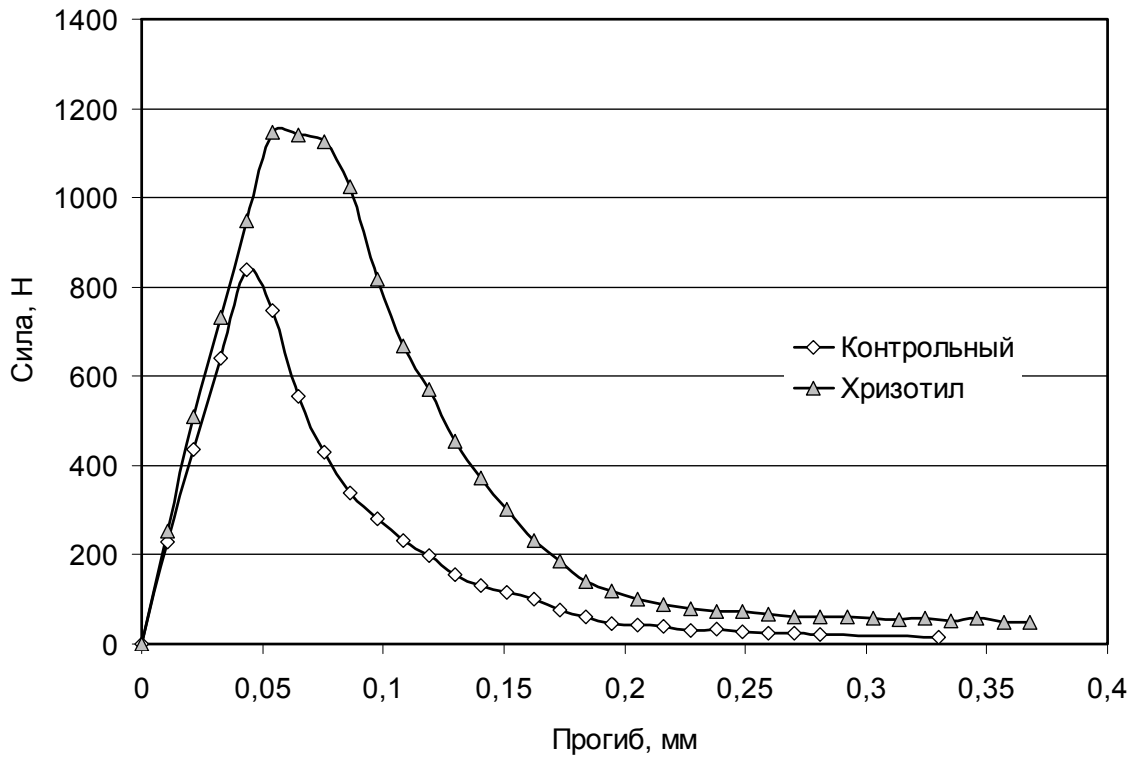


Рис. 4.7. Зависимость прогиба от силы нагружения для контрольного и разработанного состава

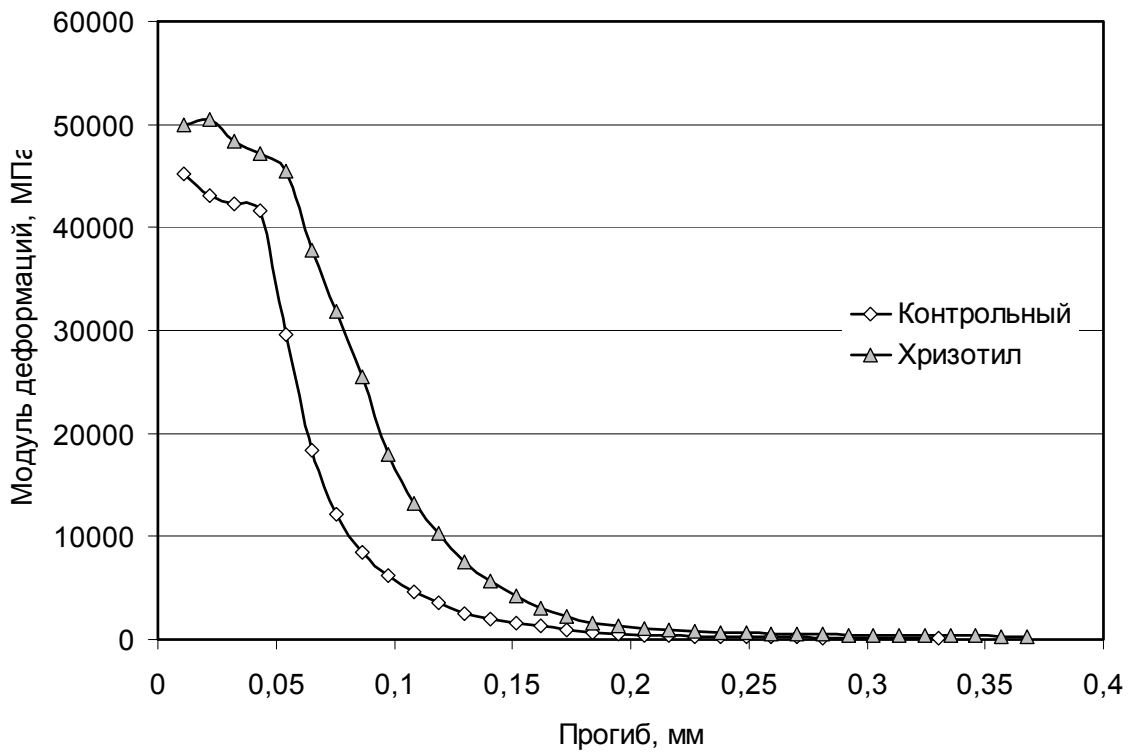


Рис. 4.8. Зависимость модуля деформаций от величины прогиба при нагружении контрольного и разработанного состава

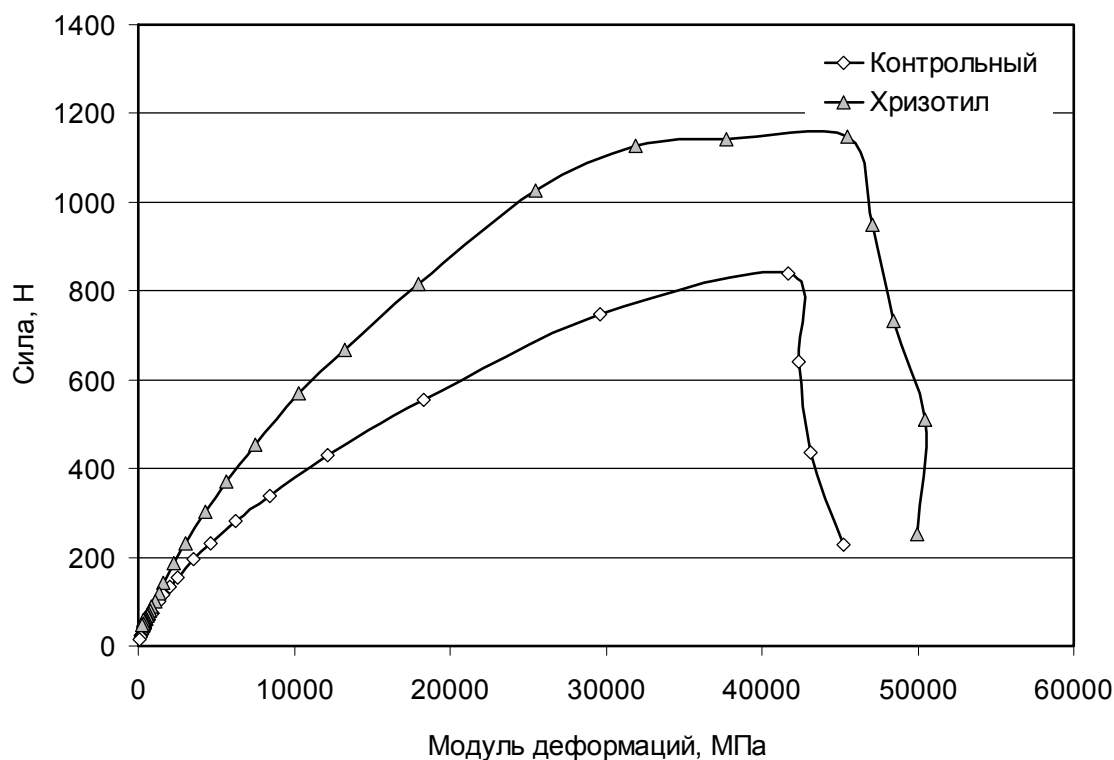


Рис. 4.9. Влияние силы нагружения на модуль деформации бетона контрольного и разработанного состава

Установлено, что развитие магистральной трещины у состава бетона с армирующим волокном происходит позже, чем в составе бетона без хризотилового волокна. По полученным результатам определили следующие характеристики раствора – модуль упругости ( $E_{\sigma}$ ) рассчитывали исходя из величины прогиба ( $f$ ), образуемого при действии на образец нагрузки ( $F_c$ ) соответствующей, началу движения магистральных трещин по формуле :

$$E_{\sigma} = \frac{F_c \cdot l_o^3}{48 \cdot I_k \cdot f}, \quad (2)$$

где  $I_k$  – момент инерции ( $I_k = \frac{b \cdot h^3}{12}$ ,  $b, h$  – ширина и высота образца в м).

Результаты вычисления различных характеристик трещиностойкости исследованных составов приводятся в табл. 4.8.

Таблица 4.8

## Параметры трещиностойкости по ГОСТ 29167-91

№ п/п	Характеристика	Контроль-ный	Состав с хризотилом
1	2	3	4
1	Нагрузка на образец при начале образования магистральной трещины ( $P$ ), Н	840	1147
2	Величина прогиба ( $f$ ), м	$4,32 \times 10^{-5}$	$5,41 \times 10^{-5}$
3	Момент инерции ( $I_k$ ), $\text{кг} \times \text{м}^2$	$2,13 \times 10^{-7}$	$2,13 \times 10^{-7}$
4	Модуль упругости ( $E_b$ ), МПа	$41,66 \times 10^3$	$45,51 \times 10^3$
5	Энергозатраты на процессы развития и слияния микротрещин до формирования магистральной трещины статического разрушения ( $W_m$ ), МДж	0,00062	0,0023
6	Энергозатраты на упругое деформирование до начала движения магистральной трещины статического разрушения ( $W_e$ ), $\text{Н} \times \text{мм}$	0,018	0,030
7	Энергозатраты на локальное статическое деформирование в зоне магистральной трещины ( $W_i$ ), $\text{Н} \times \text{мм}$	0,035	0,078
8	Расчетные энергозатраты на упругое деформирование сплошного образца ( $W_{ui}^c$ ), МДж	0,013	0,022
9	Полные упругие энергозатраты на статическое деформирование до деления на части ( $W_{CE}$ ), МДж	0,035	0,059
10	Расчетное значение перемещений сплошного образца соответствующее моменту начала движения магистральной трещины ( $V_{ai}^c$ ), м	$3,136 \times 10^{-5}$	$3,92 \times 10^{-5}$
11	Удельные энергозатраты на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины ( $G_i$ ), $\text{МДж}/\text{м}^2$	17,92	31,37
12	Удельные эффективные энергозатраты на статическое разрушение ( $G_F$ ), $\text{МДж}/\text{м}^2$	50,8	104,2

1	2	3	4
13	Полные удельные упругие энергозатраты на статическое деформирование до деления на части ( $G_{CE}$ ), МДж/м <sup>2</sup>	33,7	56,9
14	Статический $J$ -интеграл ( $J_i$ ), МДж/м <sup>2</sup>	5,25	9,75
15	Статический критический коэффициент интенсивности напряжений ( $K_i$ ), МПа $\times$ м <sup>0,5</sup>	0,86	1,19
16	Критический коэффициент интенсивности напряжений при максимальной нагрузке ( $K_C$ ), МПа $\times$ м <sup>0,5</sup>	1,18	1,61
17	Критерий хрупкости ( $\chi_{F^c}$ ), м	48,8	57,1
18	Прочность на осевое растяжение ( $R_{Bt}$ ), МПа	3,0	3,7
19	Прочность на растяжение при изгибе ( $R_{Btf}$ ), МПа	7,6	9,1
20	Призмная прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ), МПа	42,6	46,2

Показано, что за счет введения хризотила повышается прочность на изгиб при растяжении и возрастает модуль упругости. При сравнении модуля упругости, при одинаковых расходах цемента, составов ПАПБ с характеристиками мелкозернистого бетона по СНиП 2.03.04-84, видно, что характеристика увеличивается в 1,8.

При введении хризотилового волокна происходит значительное увеличение энергии приходящейся на развитие магистральных трещин и энергии расходуемой на разрушение образца вследствие восприятия растягивающих напряжений хризотиловыми волокнами.

Проведенные исследования позволили подтвердить предположение о положительной роли хризотиловых волокон, как армирующего элемента бетона, для повышения его трещиностойкости, модуля упругости и прочности при растяжении.

В работе также проводилось исследование влияния минеральных наполнителей: реакционно-активного диатомита и хризотила, различных видов цементов, пластифицирующих добавок на усадку цементных бетонов. Данные по составам приведены в табл. 4.9.

Исследования усадки цементных бетонов показали, что минеральные наполнители активно на нее влияют. Наполнение цементной матрицы цементом и хризотилом снижают усадку на 10-20% .

Таблица 4.9

Влияние минеральных наполнителей и модифицирующих добавок  
на усадку цементных бетонов

№ п/п	Наименование состава	Прочность МПа, через сут.			Усадка, мм/м			
		1	7	28	7 сут.	21 сут.	28 сут.	35 сут.
1	2	3	4	5	7	9	10	11
1	ПАПБ-1А	$R_{сж}=13,8$	$R_{сж}=23,2$	$R_{сж}=39,8$	0,281	0,318	0,323	0,325
		$R_{изг}=4,2$	$R_{изг}=6,5$	$R_{изг}=7,2$				
2	ПАПБ-1Б	$R_{сж}=16,4$	$R_{сж}=25,8$	$R_{сж}=44,3$	0,221	0,272	0,278	0,279
		$R_{изг}=4,5$	$R_{изг}=7,3$	$R_{изг}=8,4$				
3	ПАПБ-2А	$R_{сж}=17,1$	$R_{сж}=29,2$	$R_{сж}=38,3$	0,256	0,302	0,311	0,311
		$R_{изг}=4,5$	$R_{изг}=6,6$	$R_{изг}=7,5$				
4	ПАПБ-2Б	$R_{сж}=24,3$	$R_{сж}=43,9$	$R_{сж}=51,1$	0,263	0,333	0,342	0,342
		$R_{изг}=4,7$	$R_{изг}=7,9$	$R_{изг}=8,63$				
5	ПАПБ-3А	$R_{сж}=18,0$	$R_{сж}=34,3$	$R_{сж}=46,0$	0,272	0,339	0,340	0,347
		$R_{изг}=4,7$	$R_{изг}=6,5$	$R_{изг}=7,8$				
6	ПАПБ-3Б	$R_{сж}=20,1$	$R_{сж}=41,3$	$R_{сж}=53,0$	0,246	0,319	0,322	0,326
		$R_{изг}=6,2$	$R_{изг}=7,8$	$R_{изг}=8,6$				

## Выводы по главе 4

1. Установлено влияние минеральных наполнителей на основные прочностные свойства цементных бетонов. Прочность бетонов при сжатии ( $R_{сж}$ ) и при изгибе ( $R_{изг}$ ) зависят от содержания хризотила и диатомита. С увеличением степени наполнения до оптимальных значений прочность возрастает. Увеличение В/Ц с 0,3 до 0,6 резко снижает прочностные свойства и  $R_{сж}$  понижается в 5 раз, а  $R_{изг}$  – в 2 раза. Применение волокон хризотила в оптимальной концентрации в качестве добавки, повышающей прочностные свойства цементно-песчаного раствора, приводит к увеличению предела прочности при изгибе на 20%.

2. Установлено влияние модифицирующих добавок на основные прочностные свойства цементных бетонов. Наибольшей прочностью характеризуются составы бетонов с добавкой гиперпластификатора «Хидетал ГП-γ9» и суперпластификатора Melflux 5581. Зависимость прочности составов бетона с добавкой модифицированного и немодифицированного диатомита не линейная. При повышении дозировке немодифицированного диатомита до 6...7 % прочность практически не изменяется, а при большем расходе добавки заметно снижается. При введении в смесь модифицированного диатомита отмечается повышение прочности на 8...9 % при дозировке добавки 4...6 %. При повышении расхода модифицированного диатомита до 14 % прочность постепенно снижается до показателей контрольного бездобавочного состава.

3. Выявлено влияние состава цементных бетонов на их основные деформативные свойства. Показано, что за счет введения хризотила повышается прочность на изгиб при растяжении на 22 %, модуль упругости бетона возрастает в 1,8 раза по сравнению с обычными (при равных расходах цемента) мелкозернистыми бетонами.

4. При введении хризотилового волокна происходит значительное увеличение энергии приходящейся на развитие магистральных трещин и энергии расходуемой на разрушение образца вследствие восприятия растягивающих напряжений хризотиловыми волокнами. Установлено, что для добавок на поликарбоксилатной основе характерно замедление твердения в начальные сроки при их повышенной дозировке.

5. Наполнение цементной матрицы диатомитом и хризотилом снижает усадку. Увеличение содержания хризотила с 0 до 1% снижает усадку на 15-20% в зависимости от используемой пластифицирующей добавки и В/Ц.

Повышение содержания воды приводит к существенному росту усадочных деформаций, а снижение В/Ц с 0,6 до 0,5 – на 10% приводит к уменьшению усадки в среднем на 50%.



# Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ С РЕАКЦИОННО-АКТИВНЫМ ДИАТОМИТОМ АРМИРОВАННЫХ ХРИЗОТИЛОМ

## 5.1. Исследование микроструктуры цементного бетона методом ИК-Фурье-спектроскопии

Чтобы получить цементный бетон, обладающий достаточной эксплуатационной прочностью, морозостойкостью, долговечностью, необходимо подобрать состав бетонной смеси расчетно-экспериментальным методом с учетом характеристик компонентов. При этом важно учитывать и структурные особенности этих компонентов, их природу, а для вяжущего элементы, участвующие в формировании микроструктуры.

Основной реакцией в бетонной смеси является реакция клинкерных минералов портландцемента с наноразмерными молекулами воды. В результате протекания ее образуются гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферрит кальция, которые связывают все компоненты в конгломератное твердое тело – бетон. Вопрос состоит в том: почему гидросиликаты кальция (ГСК) так реакционно-способны, с какими атомами или атомными группировками, а также функциональными группами других компонентов они взаимодействуют и каков характер этого взаимодействия.

Для анализа микроструктуры использовался метод исследования ИК-Фурье-спектроскопия. В табл. 5.1 приведены условия проведения ИК-Фурье-спектроскопии.

Т а б л и ц а 5 . 1

Спектрометр	Инфралюм ФТ-801
Оптическая схема	Однолучевая
Светоделитель	ZnSe
ИК-источник	Nichrom
Ик-приемник	MG32a
Диапазон	600-4000 см <sup>-1</sup>
Синхронизация	Гелий-неоновый лазер
Скорость движения зеркала	4,5 кГц
Усиление	3,91
Разрешение	4 см <sup>-1</sup>
Количество сканов	16
Проба	Таблетки в KBr

Исследовались следующие компоненты цементного бетона: диатомит необработанный и обработанный (прил. 2. рис. 10), хризотил (прил. 2. рис. 11) и суперпластификатор «Mellflux 5581» (прил. 2. рис. 12).

### Диатомит необработанный (№1)

Диатомит – это осадочная горная порода, возникающая при осаждении кремнистых створок диатомовых водорослей и имеет пресноводное и морское происхождение. Это рыхлая порода слабо сцементированная светло-серого или желтоватого цвета. В диатомите в тех или иных количествах содержатся примеси обломочных или глинистых пород. Диатомит на 80% состоит из водного кремнезема – опала. Диатомит отличается большой пористостью, способностью к адсорбции, слабо тепло- и звукопроводимостью, тугоплавкостью и кислотостойкостью.

Анализ ИК-спектров образцов необработанного диатомита (№1) показал присутствие следующих полос поглощения:

– 3431,3 см<sup>-1</sup> – широкая малоинтенсивная полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп и молекул воды;

– 1630 см<sup>-1</sup> – слабая необозначенная полоса поглощения деформативных колебаний (δ-колебаний) молекул воды H<sub>2</sub>O;

– 1082,7 см<sup>-1</sup> – сильная широкая слегка расщепленная полоса поглощения валентных колебаний (ν-колебаний) связи Si–O в тетраэдрах, связанных в цепочки. Имеющийся на крыле полосы поглощения небольшой максимум при – 1200 см<sup>-1</sup> отображает валентные колебания связи Si–O в трехмерной структуре кварца;

– 796,94 см<sup>-1</sup> – узкая, расщепленная интенсивная полоса поглощения колебаний связи Si–O в кальцевом кремнекислородном мотиве, состоящем из колец, образованных предположительно из 6 тетраэдров [SiO<sub>4</sub>]<sup>-4</sup>. Имеющийся на этой полосе поглощения острый пик предположительно отражает колебания AlO<sub>6</sub> – группировок;

– 694,86 см<sup>-1</sup> – узкий средней интенсивности максимум отражает колебания связи Al–O в AlO<sub>6</sub> – группировках.

### Диатомит обработанный (№2)

Обработка и ее режим заключается в следующем: измельченный диатомит выдерживали в течение 2-х часов в 5%-й соляной кислоте, затем фильтровали, промывали и сушили при температуре 105<sup>0</sup>С. Сухой диатомит размалывали в шаровой мельнице.

Анализ ИК-спектров образцов обработанного диатомита показал присутствие следующих полос поглощения:

– 3430,6  $\text{см}^{-1}$  – широкая размытая полоса поглощения валентных колебаний молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$ -групп;

– 1631,8  $\text{см}^{-1}$  – малоинтенсивный максимум деформационных колебаний молекул воды;

– 1098,5  $\text{см}^{-1}$  – сильная интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связи  $\text{Si-O}$  в кремнекислородных цепочках, связанных между собой прочными связями;

– 800,2  $\text{см}^{-1}$  – острый средней интенсивности максимум, отражающий колебания связи  $\text{Si-O}$  в ортосиликатном кремнекислородном мотиве.

Сравнение ИК-спектров образцов необработанного и обработанного диатомита позволяет утверждать, что в результате обработки существенно изменяется микроструктура диатомита:

1. Увеличивается пористость диатомита, вследствие чего увеличивается содержание прочно адсорбированной воды в структуре.

2. Сильно уменьшается интенсивность полосы поглощения при 1082,7  $\text{см}^{-1}$  связи  $\text{Si-O}$  в кольцевом кремнекислородном мотиве, свидетельствующая об ослаблении связи.

3. Исчезает расщепление полосы при 1082,7  $\text{см}^{-1}$ , происходит ее смещение в сторону меньших колебаний.

4. Появляется ортосиликатный кремнекислородный мотив, связавший в единую структуру имеющиеся в диатомите катионы.

5. Исчезает полоса поглощения связи  $\text{Al-O}$  в  $\text{AlO}_6$ -группировках.

6. Смещение основной полосы поглощения валентных колебаний связи  $\text{Si-O}$  в сторону больших длин волн (уменьшение частоты колебаний) позволяет сделать вывод о том, что обработка диатомита соляной кислотой способствует повышению степени конденсации кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ . Помол обработанного диатомита обнажает на поверхности частиц такие адсорбционные атомные центры как  $\text{Si}$ ,  $\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и другие ионы и после обработки становится более реакционно-способным.

### Хризотил

Хризотил относится к слоистым магниевым силикатам. Химическая формула  $6\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  · Радикал  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$ . Хризотил имеет двухслойную решетку, состоящую из сдвоенных слоев кремнекислородных мотивов, образующих сдвоенную моноклинную сетку. Параметры элементарной ячейки:  $a=0,53$  нм;  $b=0,91$  нм;  $c=1,46$  нм;  $v=70,82$  нм.

С кремнекислородными мотивами связан через общие атомы кислорода октаэдрический слой  $MgO_6$ . В структуре хризотила  $b_{окт} > b_{тетр}$  и несоответствие сетки преодолевается путем закручивания слоев, что приводит к образованию цилиндрической структуры. Причем тетраэдрическая сетка находится всегда с внутренней, а октаэдрическая – с наружной стороны. Частицы хризотил вследствие этого представляют собой полые нановолокна. Диаметр таких трубчатых кристаллов хризотила составляет 10-30 нм.

Анализ ИК-спектров образцов хризотила позволил установить следующие полосы поглощения, характерные для хризотила:

- 3684,9  $см^{-1}$  – узкая интенсивная полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп, связанных с катионами  $Mg^{2+}$ ;
- 3430  $см^{-1}$  – широкая, размытая средней интенсивности полоса поглощения валентных колебаний молекул воды и ОН-групп, связанных водородными связями и группировками структуры;
- 1630  $см^{-1}$  – малоинтенсивный максимум деформационных колебаний ( $\delta$ -колебаний) молекул воды;
- 957,01  $см^{-1}$  – узкая интенсивная полоса, расщепленная полоса поглощения асимметричных колебаний связи Si–O.

На крыле этой полосы находится максимум при 1080  $см^{-1}$  – отражающий валентные колебания связи Si–O в сдвоенных кремнекислородных цепочках.

На этом же крыле находится очень слабый максимум при 1020  $см^{-1}$ , который отражает валентные колебания Si–O в одинарных кремнекислородных цепочках.

- 610,34  $см^{-1}$  – узкий, но малоинтенсивный максимум валентных колебаний связи Si–O–Mg.

### Анализ ИК-спектров «Melflux 5581»

У поликарбоксилатного суперпластификатора обнаружены следующие полосы поглощения:

- 3437,9  $см^{-1}$  – сильная, сравнительно широкая – колебания ОН-групп в димерах и полимерах (внутри – и межмолекулярные Н-связи).
- 2887  $см^{-1}$  – сильная, сравнительно узкая –  $\nu_s$  –  $CH_3$ -групп.
- 2770  $см^{-1}$  – (на крыле полосы) – предположительно связь N– $CH_3$ .
- 2700  $см^{-1}$  – (на крыле полосы – колебания связанной ОН-группы, перекрывается полосой  $CH_3$ -колебаний).
- 2250  $см^{-1}$  – сл. максимум  $\nu_{CN}$  в предельных нитрилах  $C\equiv N$ .
- 2170  $см^{-1}$  – сл. максимум  $\nu_{NC}$  изонитрилах.
- 1980  $см^{-1}$  – ср. сл. максимум – предположительно  $\nu_{S=O}$ .

- 1650  $\text{cm}^{-1}$  – о. сл. максимум на крыле полосы при 1571,1  $\text{cm}^{-1}$  – СН-связями.
- 1571,1  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{C}_a-\nu_{\text{AS}}$  – колебания карбоксилатаниона, а именно  $\nu_{\text{AS C-O}}$  (сильная) – СН-связями.
- 1467,1  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания ОН-групп, связаны СО.
- 1412,2  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания ОН-групп в другом окружении.
- 1343,2  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания  $\nu$  связи С-О.
- 1280,8  $\text{cm}^{-1}$  –
- 1242,0  $\text{cm}^{-1}$  –
- 1109,3  $\text{cm}^{-1}$  – сильная широкая полоса поглощения  $\nu$ -колебаний сложноэфирной группы вторичных спиртов и кислоты.
- 962,78  $\text{cm}^{-1}$  – неплоские деформационные  $\delta$ -колебания СН-групп (узкая средней интенсивности полоса).
- 842,85  $\text{cm}^{-1}$  – узкая средней интенсивности полоса поглощения неплоских деформационных  $\delta$ -колебания группы СН в трехзамещенных алкенах.

Анализ ИК-спектров образцов «MelFlux 5581» подтверждает предположение, что эта добавка является поликарбоксилатом (полосы поглощения при 1571,1  $\text{cm}^{-1}$ , 1650  $\text{cm}^{-1}$ ).

Наличие сильной полосы поглощения при 1280,8  $\text{cm}^{-1}$ , 1242  $\text{cm}^{-1}$  и сильной полосы при 1109,3  $\text{cm}^{-1}$  указывает на колебание сложноэфирной группы вторичных спиртов и карбоновой кислоты, то есть карбоксилат получен конденсацией карбоновой кислоты и вторичного спирта.

Однако, наличие полос поглощения при 2770  $\text{cm}^{-1}$ , 2250  $\text{cm}^{-1}$  и 2170  $\text{cm}^{-1}$ , отражающих колебания функциональных групп, содержащих азот, позволяет предположить, что «MelFlux 5581» является комбинированной добавкой, состоящей из поликарбоксилата и органического нитрила.

Таким образом, реакционноспособными функциональными группами в макромолекулах «MelFlux 5581» являются:

- ОН – группы;
- сложноэфирные группы –С–О–С–;
- –N–CH<sub>3</sub>;
- C≡N;
- карбоксильные группы –СО–ОН и др.

Функциональные группы содержат в своем составе атомы кислорода с двумя неподеленными парами электронов, атомы азота N с одной неподеленной парой электронов и ОН-группы, способные образовывать водородные Н-связи.

Макромолекулы «MelFlux 5581» имеют особенное строение, которое заключается в том, что они состоят из двух разных по химической природе

частей – длинной углеводородной цепочки, гидрофобной не взаимодействующей с водой и гидрофильной, взаимодействующей с водой части, которую составляют полярные функциональные группы. Смешивание с водой по этой причине приводит к самоорганизации макромолекул «MelFlux 5581». Макромолекулы «MelFlux 5581» своими гидрофобными частями объединяются в глобулы, на поверхности которых расположены полярные функциональные группы. Такие «мицеллы» имеют наноразмеры, и они взаимодействуют с полярными молекулами воды и с активными адсорбционными центрами частиц портландцемента, диатомита, хризотила и песка. Между «мицеллами» – глобулами находятся молекулы воды, которые с помощью водородных связей связывают их в единую микрогетерогенную систему. Вода затворения с добавкой «MelFlux 5581» – это организованная среда, в которой вода оказывается диссоциированной. Разъединить полярные молекулы воды от глобул добавки невозможно, поэтому глобулы-клубки раворачиваются в цепи и адсорбируются на поверхности частиц вместе с молекулами воды, и вода также адсорбируется на поверхности частиц. Адсорбционные центры на поверхности частиц компонентов бетонной смеси заряжены. Заряды образуют «электромагниты», поле действия которого сильнее водородных связей, которые рвутся и диссоциированные молекулы воды взаимодействуют, прежде всего, с частицами портландцемента, у которых кристаллическая решетка сильно деформирована. Образуются гидросиликаты кальция (ГСК), размеры частиц которых составляет от 5 до 40 нм. На место ушедшей, вступившей в реакцию гидратации воды, в свободные объемы между боковыми функциональными ответвлениями «MelFlux 5581» поступают новые молекулы воды, которые образуют в пространстве между цепями добавки мгновенные водородные связи и далее реагируют с частицами портландцемента. Такой процесс протекает до тех пор, пока все минералы на поверхности частиц портландцемента не вступят в реакцию гидратации. Адсорбированные на поверхности частиц сильно разветвленные молекулы «MelFlux 5581» как бы просеивают объемную воду и она поступает к частицам локально.

Песок и диатомит являются дисперсно-упрочняющими компонентами. Хризотил в виде нановолокон армирует структуру бетона. Кроме того, дисперсные компоненты бетонной смеси: цемент, молотый песок, диатомит находятся в воде в агрегированном состоянии в виде флоккул, кластеров, агрегатов

Частицы объединяются в агрегаты за счет коагуляционных контактов через тончайшие прослойки адсорбированной псевдотвердой воды. В агрегатах содержится значительное количество внутриагрегатной (межчастичной) воды. В цементном тесте нормальной густоты свободная вода нахо-

дится не только внутри агрегатов, но и между клубковыми агрегатами (аналогия межшарового пустотного пространства). Поэтому твердая фаза в виде частиц является непрерывной, а вода дискретной. Это структура геля, в которой вода «запутана» в агрегатах частиц. Добавление пластификатора разрушает агрегаты, и большое количество воды выделяется в межчастичное пространство (рис. 5.1). Цементная паста нормальной густоты, которая при снятии кольца Вика сохраняет форму, слегка деформируясь, превращается в жидкую суспензию, вытекающую из воронки с диаметром отверстия 1 мм. Более того, если снизить расход воды с 26% (Н.Г. цемента) до 18% течение через воронку сохраняется, уменьшается скорость вытекания.

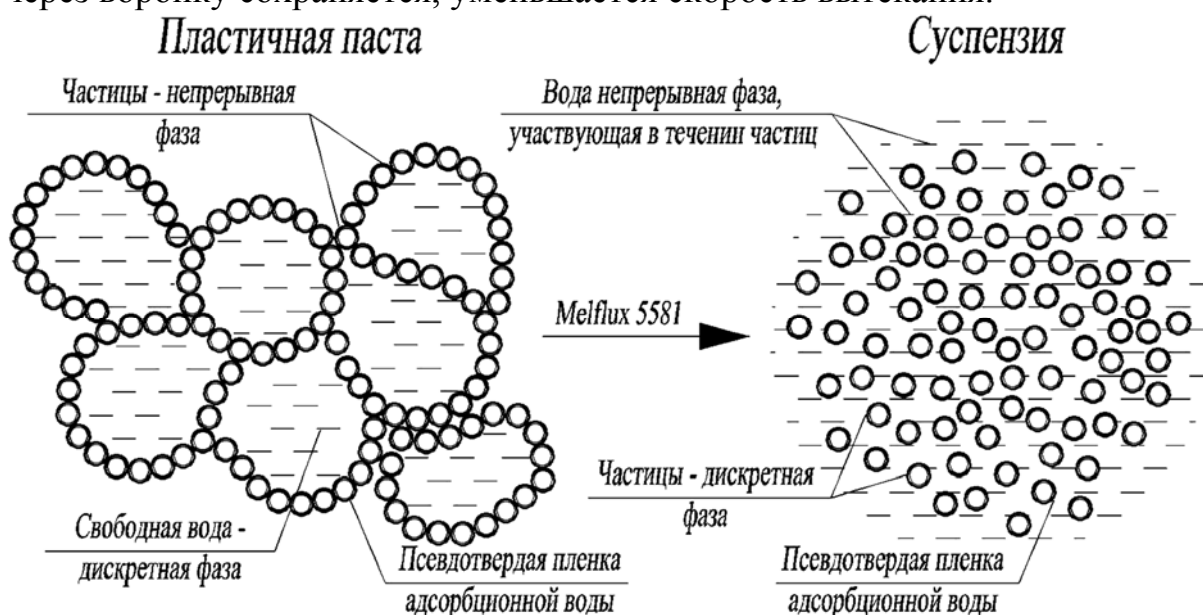


Рис. 5.1. Механизм разжижающего действия суперпластификатора

После завершения процесса твердения добавка «MelFlux 5581» остается в структуре бетона.

Значительный эффект СП состоит в ионно-электростатическом действии. Пластификатор изменяет электрокинетический потенциал поверхности частиц. Частицы приобретают одноименный заряд, отталкиваются друг от друга и агрегаты разрушаются.

## 5.2. Рентгенографическое исследование образцов цементного камня с добавками диатомита, хризотила и Melflux 5581

Для рентгеновского анализа было приготовлено несколько образцов цементного камня, цементно-диатомового и цементного камня с добавкой хризотила. Количество диатомита и хризотила составляло, соответственно

10% и 1% от массы цемента. Количество воды принималось одинаковым и составляло:

1. Съемку дифрактограмм производили на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical с детектором Pixcel 3D в излучении медного анода. Режим съемки: напряжение на трубке 40 кВ, ток 30 мА, программируемая щель расходимости на первичном пучке, щели Соллера, Ni-фильтр.

Составы образцов:

1. Цемент + вода (контрольный).
2. Цемент + вода + диатомит.
3. Цемент + вода + хризотил.
4. Цемент + вода + диатомит + хризотил.

2. Сравнение рентгенограмм показало, что структура образцов 1-4 (прил. 2, рис. 2, 3, 5, 7) одинакова. На дифрактограммах всех образцов наблюдаются рефлексы двух фаз:

а) Твердый раствор C-S-H (II): 4,96Å и 4,97Å (образец №4); 3,05Å; 2,79Å; 2,19 и 2,20Å (образец №4); 2,10Å; 2,03Å; 1,14Å

б) гидросиликат  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ): 3,90Å (образец №1); 3,89Å (образец №2-4); 3,91Å (образец №4); 2,64Å; 2,46Å; 1,93Å; 1,83Å; 1,80Å; 1,69Å; 1,63Å; 1,54Å; 1,48Å; 1,45Å.

3. На рентгенограмме образцов №2 и №4 присутствует сильная линия диатомита при 3,36Å.

Кроме того, в тонкомолотом цементном камне имеются области гомогенности, то есть области переменного состава. Это все является причиной уширения рентгеновских линий на рентгенограмме образца №3.

4. На рентгенограмме образца №3, 4 линии хризотила отсутствуют, это значит, что добавленный хризотил вступает в химическую реакцию с гидросиликатами кальция цементного камня. Однако, на рентгенограммах образцов, содержащих хризотил, наблюдается максимум при 7,40 нм, предположительно принадлежащей минералу серпентину  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гидросиликат магнезия).

В результате количественного рентгеновского анализа 4-х образцов цементного камня выявлено количественно не только продуктов гидратации цемента, но и остаточных негидротированных клинкерных минералов алита и белита. В исходном портландцементе (ОАО Вольскцемент) содержалось 58% алита и 19% белита. На рентгенограмме (прил. 2, рис. 2) чистого цементного камня выявлено 22,8% негидротированного алита и 10,9% белита. При этом образовалось 44,6% гидросиликатов кальция и выделилось 21,8 портландита.

При добавление 10% высокодисперсного диатомита (прил. 2, рис. 3) в количестве 10% количество гидросиликатов возросло до 60,6%, а содержание негидротированного алита уменьшилось до 14,9%, содержание белита



зафиксированно в количестве 17,8%. Это связано с тем, что при наличие диатомита гидратация алита инициируется, а белит подвержен менее интенсивной гидратации. Содержание свободной извести – портландита, также уменьшилось вследствие связывания ее диатомитом в гидросиликаты кальция.

Введение хризотила в количестве 1% от массы цемента (прил. 2, рис. 5) не меняет картину межплоскостных расстояний, и рентгенограмма остается точной копией рентгенограммы контрольного цементного камня.

Введение в цемент 10% диатомита и 1% хризотила (прил. 2, рис. 7) мало изменяет рентгеновскую картину по сравнению с рентгенограммой цементно-диатомитового камня (прил. 2, рис. 3).

### 5.2.1. Рентгенографическое исследование продуктов гидратации портландцемента, модифицированного хризотилом и добавками Melflux 5581 и С3

Хризотил – природный армирующий наполнитель, а добавки Melflux 5581 и С3 пластифицируют бетонную смесь и позволяют уменьшить В/Ц-отношение. Необходимо было установить фазовый состав образцов бетона. Для этого, на дифрактометре ДРОН-7 были получены 3 рентгенограммы трех составов (прил. 2, рис. 8-10).

Составы образцов:

1. Цемент + вода + хризотил 1% от массы цемента.
2. Цемент + вода + хризотил 1% от массы цемента + Melflux 5581 0,5% от массы цемента.
3. Цемент + вода + хризотил 1% от массы цемента + С3 0,5% от массы цемента.

Анализ рентгенограмм позволил установить следующие зависимости:

1. Образец №1: цемент 100 г; хризотил – 1 г (1%); В/Ц=0,3
  - а) твердый раствор С-S-H (II): 4,9292Å; 3,0410Å; 2,7804Å; 2,1845Å.
  - б) фаза гиллебрандит  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (C<sub>2</sub>SH(B)): 4,9292Å; 2,7496Å; 2,6529Å; 2,6328Å; 1,9308Å.
2. Образец №2: цемент 100г; хризотил – 1 г (1%); В/Ц=0,3; Melflux 5581 0,5 г (0,5%).
  - а) твердый раствор С-S-H (II): 4,8674Å; 3,0272Å; 2,7635Å; 2,1793Å.
  - б) фаза гиллебрандит  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (C<sub>2</sub>SH(B)): 4,8674Å; 2,7344Å; 2,6175Å; 1,9245Å.
3. Образец №3: цемент 100г; хризотил – 1г (1%); В/Ц=0,3; С3 – 0,5г (0,5%).
  - а) твердый раствор С-S-H (II): 4,8963 Å; 3,0266 Å; 2,7713 Å; 1,7942 Å.

б) фаза гиллебрандит  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ ): 4,8963Å; 2,7374Å; 2,6248Å; 1,9270Å.

Анализ рентгенограмм показывает, что как без добавок, так и с ними формируется две высокоосновных гидросиликата кальция – твердый раствор С-S-H (II) и гиллебрандит. Как видно из рентгенограмм, самыми интенсивными являются рефлексы при 4,9292Å, 4,8674Å, 4,8963Å. Это объясняется наложением близких рефлексов обеих фаз.

На положение рефлексов оказывает влияние добавки. Добавки смещают рефлексы в сторону больших углов Брэгга, причем с добавкой Melflux 5581 смещение больше, чем с добавкой СЗ.

Вывод:

1. С добавкой Melflux 5581 формируются кластеры гидросиликатов кальция с ближним порядком расположения атомов.

2. Добавки Melflux 5581 и СЗ замедляют формирование низкоосновных гидросиликатов кальция.

## Выводы по главе 5

1. Выявлена микроструктура дисперсно-армированной цементной матрицы и ее взаимосвязь со структурой бетона. Выполненный рентгенофазовый анализ показал, что исследуемые минеральные добавки способствуют активации процесса формирования в цементном камне гидросиликатов кальция.

2. При помощи ИК-спектроскопии компонентов и их смесей выявлены закономерности формирования микроструктуры цементных бетонов на основе комплекса наполнителей реакционно-активного диатомита, хризотила, супер- и гиперпластификаторов. Установлено, что в результате кислотной активации диатомита увеличивается содержание адсорбированной воды и появляется ортосиликатный кремнекислородный мотив, связавший в единую структуру имеющиеся в диатомите катионы. Обработка диатомита соляной кислотой способствует повышению степени конденсации кремнекислородных тетраэдров.

3. С добавкой Melflux 5581 и других пластифицирующих добавок в микроструктуре цементного камня формируются кластеры гидросиликатов кальция с ближним порядком расположения атомов, и замедляется формирование низкоосновных гидросиликатов кальция.

4. Показано, что наполнение матрицы материала диатомитом и хризотилом является эффективным способом формирования оптимальной структуры цементных бетонов.

# Глава 6. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ С РЕАКЦИОННО-АКТИВНЫМ ДИАТОМИТОМ АРМИРОВАННЫХ ХРИЗОТИЛОМ

## 6.1. Технологическая эффективность производства бетонных изделий

На основании полученных расчетных и экспериментальных данных была предложена технологическая схема по выпуску опытно-промышленных партий изделий из цементного бетона с активированным диатомитом армированным хризотилом. Потенциальными потребителями данного продукта являются:

- производители сборных железобетонных конструкции;
- бетоносмесительные цеха;
- заводы по производству сухих строительных смесей.

Разработанные составы и технология изготовления цементных бетонов с классом по прочности В30-В50 на основе реакционно-активных наполнителей с применением местных природных минеральных ресурсов порошкового наполнителя – диатомита и минеральной природной фибры из хризотила используются в Пензенской области при изготовлении опытных партий дорожных изделий, внутренних стеновых перегородок, карнизных плит для жилищного и промышленного строительства при оптимизации способа замены конструкций покрытия блока цехов, улучшения конструктивных проектных решений, восстановления работоспособности каркасов зданий при их ремонте.

В ООО «Строительные материалы» г. Пенза и ООО «Бетонный завод «Герновский»» г. Пенза. освоена номенклатура изделий из рекомендуемых бетонов с различными свойствами. Используемые составы представлены в табл. 6.1, 6.2.

Разработанные составы возможно применять как для литевой укладки бетона, так и в технологии полусухого вибропрессования. Положительные результаты от применения разработанных составов бетона получены, так по серии 3.503.1-66 «Лоток прикромочный Б1-20-50» должен соответствовать классу по прочности – В 30, а цементный бетон для ремонтно-восстановительных работ по ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» – В 27,5.

Т а б л и ц а 6 . 1

Состав цементного бетона прошедший апробацию на предприятии  
ООО «Бетонный завод «Терновский»  
на изделия «Лоток прикромочный Б1-20-50»

№ п/п	Наименование компонентов	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> , кг	Характеристики бетонной смеси
1	2	3	4
1	Цемент Вольский ЦЕМ I 42,5Н	360	$R_b = 51,1$ МПа (В 35) $\sigma_{R_c}^{уд} = 7,0$ кг/МПа; РК 11,5
2	Микрокварц ЛГОК	200	
3	Песок «Ртищевского карьера»	800	
4	Песок «Ивано-Хромцовский»	900	
5	ГП Хидетал 9γ	4	
6	Диатомит	40	
7	Хризотил	5,1	

Т а б л и ц а 6 . 2

Состав цементного бетона для выполнения ремонтно-восстановительных работ прошедший апробацию на предприятии  
ООО «Строительные материалы» г. Пенза  
на изделия «Бордюры дорожный БР100-30-15»

№ п/п	Наименование компонентов	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> , кг	Характеристики бетонной смеси
1	2	3	4
1	Цемент Вольский ЦЕМ I 42,5Н	390	$R_b = 56,0$ МПа (В 40) $\sigma_{R_c}^{уд} = 7,64$ кг/МПа; РК 28,5
2	Микрокварц ЛГОК	289	
3	Песок «Ртищевского карьера»	931	
4	Песок «Ивано-Хромцовский»	535	
5	СП Melflux 5581	3,9	
6	Диатомит	31,2	
7	Хризотил	1,95	

Разработанные составы возможно применять как для литевой укладки бетона, так и в технологии полусухого вибропрессования. Положительные результаты от применения разработанных составов бетона получены, так по серии 3.503.1-66 «Лоток прикромочный Б1-20-50» должен соответствовать классу по прочности – В 30, а цементный бетон для ремонтно-восстановительных работ по ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» – В 27,5.

Впервые предложена технология получения наноразмерной минеральной добавки из природных наноразмерных материалов – хризотила и диатомита для использования в ремонтных составах при восстановлении работоспособности бетонных и железобетонных конструкций.

Для цементных бетонов с активированным диатомитом армированных хризотилом определен коэффициент:  $\text{Ц}_{R_c}^{\text{уд}}$  – удельный расход цемента на единицу прочности в соответствии с [71]. Полученные результаты позволяют сказать, что разработанные цементные бетоны уступают в эффективности бетонам нового поколения, но много выигрывают у бетонов переходного поколения.

Технологическая схема приведена на рис. 6.1.

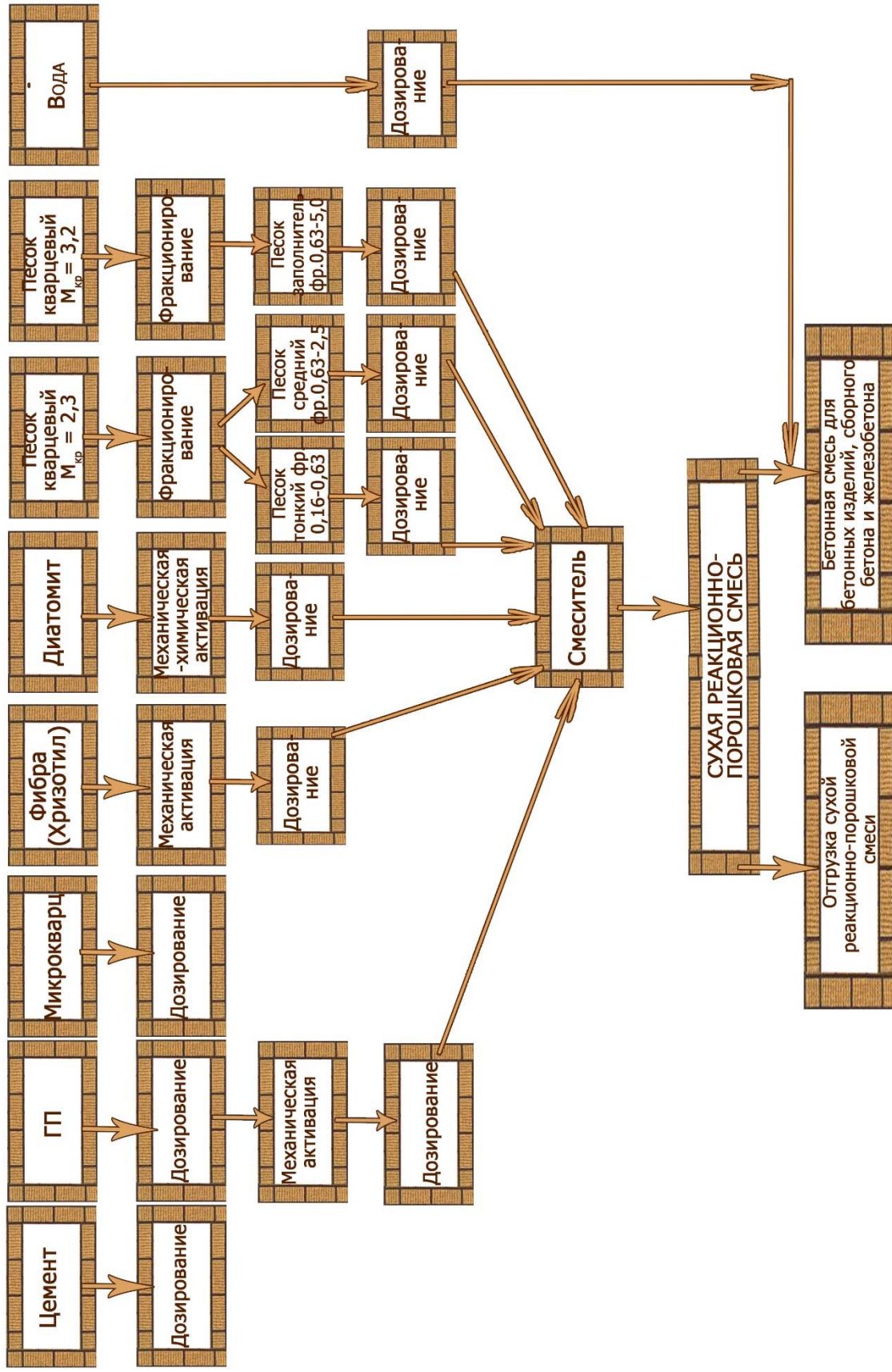


Рис. 6.1. Технологическая схема производства цементного порошково-активированного бетона

## 6.2. Экономическое обоснование использования разработанных составов цементных бетонов в строительных изделиях и конструкциях

Анализ мирового производства строительных конструкций и изделий из бетона показал, что одним из самых дорогостоящих компонентов является портландцемент. Но также вносят свой вклад качественные материалы-заполнители. При экспериментах в лабораторных условиях и на производстве использовались материалы, в основном, привезенные из других областей. Для получения большего экономического эффекта следует наладить производство и подготовку качественных материалов-заполнителей на территории Пензенской области и на базе предприятий-изготовителей.

Сравнительная оценка стоимости материалов для цементных бетонов с реакционно-активным диатомитом армированных хризотилом (ПАПБ-2Б) приведена в табл. 6.3, 6.4.

Т а б л и ц а 6 . 3

№ п/п	Материалы	Стоимость руб./кг	Состав для ПАПБ-2Б		Состав традиционной рецептуры	
			Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Стоимость 1 м <sup>3</sup>	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Стоимость 1 м <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7
1	Цемент Вольский ЦЕМ I 42,5Н	4,16	360	4146,2	500	3731
2	Микрокварц ЛГОК	2,7	200		-	
3	Песок «Ртищевский»	0,83	800		1200	
5	Песок «Ивано-Хромцовский»	0,93	900		700	
6	ГП Хидетал 9γ	80	4		-	
7	Диатомит	5	40		-	
8	Хризотил	16	5,1		-	
9	Вода	0,05	120		80	
Прочность при сжатии, МПа			47,8		41,5	

Таблица 6.4

№ п/п	Материалы	Стоимость руб./кг	Состав для ПАПБ-ЗБ		Состав традиционной рецептуры	
			Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Стоимость 1 м <sup>3</sup>	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Стоимость 1 м <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7
1	Цемент Вольский ЦЕМ I 42,5Н	4,16	390	5427,4	430	3605,3
2	Микрокварц ЛГОК	2,7	289		-	
3	Песок «Ртищевский»	0,83	931		600	
4	Щебень «Краснодарский»	1,25	-		600	
5	Песок «Ивано-Хромцовский»	0,93	535		600	
6	СП Melflux 5581	400	3,9		-	
7	Диатомит	5	31,2		-	
8	Хризотил	16	1,95		-	
9	Вода	0,05	145		210	
Прочность при сжатии, МПа			53,0		32,0	

Из табл. 6.3, 6.4 видно, что стоимость компонентов цементного бетона на 11-50% дороже обычного. Но для более полной оценки технико-экономического эффекта Дворкин Л.И. предложил использовать критерий – технико-экономический коэффициент эффективности  $K_{уд}$ [49].

Данный метод заключается в том, что сравнивается не только стоимость компонентов, но и учитываются механические характеристики. Тогда коэффициент эффективности будет равен:

$$K_{уд} = \frac{\sum \text{стоимость всех компонентов} \times \text{расход на } 1 \text{ м}^3}{R_6}. \quad (5.1)$$

Коэффициенты эффективности, полученные из таблиц 5.3, 5.4 позволяют сказать, что составы цементных бетонов с реакционно-активированным диатомитом армированных хризотилом эффективнее составов традиционной рецептуры минимум на 10%.

А применение местных наполнителей позволило значительно расширить сырьевую базу, улучшить технико-экономические и реологические показатели бетона.



Определены рациональные области применения и технико-экономическая эффективность производства разработанных цементных бетонов. Показано, что стоимость разработанных материалов значительно ниже стоимости существующих аналогичных по назначению изделий.

### Выводы по главе 6

1. Получены на практике эффективные цементные бетоны, с активированным диатомитом армированные хризотилом с классом по прочности В30-В40 для жилищного и промышленного строительства обеспечивающие улучшение конструктивных проектных решений, восстановление работоспособности каркасов зданий при их ремонте и строительстве зданий и сооружений.

2. Стоимость компонентов на 1 м<sup>3</sup> цементных бетонов с активированным диатомитом армированных хризотилом на 10%-26%: ниже, чем у традиционных бетонов старого поколения. Однако, исходя из отношений прочности, стоимости и расхода бетонов, получаем фактический расход бетона в 1,4 раза меньше. Соответственно стоимость конструкции из цементного бетона с активированным диатомитом армированного хризотилом с классом по прочности В30 будет дешевле в 1,4 раза.

3. Технология производства цементных бетонов с активированным диатомитом армированных хризотилом достаточно проста, кардинально не отличается от известной с прошлого века и не требует от производителей специальной квалификации и сложной технической подготовки. Технико-экономические показатели производства бетона разработанных составов обеспечивают создание конкурентоспособной технологии.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Выявлены закономерности формирования структуры цементных бетонов и показано, что наполнение матрицы материала диатомитом и хризотилом является эффективным способом формирования оптимальной структуры бетонов.

2. Установлено влияние пластифицирующих добавок на микроструктуру цементных бетонов. Микроструктура бетонов при использовании Melflux 5581 и «Хидетал ГП-γ9» содержит гидросиликаты, повышающие основные физико-механические свойства.

3. Установлено влияние реакционно-активных наполнителей на свойства бетонов. Посредством планирования эксперимента и применения центрального композиционного ортогонального трехфакторного плана получено оптимальное содержание диатомита, хризотила и водоцементного отношения для обеспечения заданных прочности и плотности. Оптимальное содержание хризотила 0,5-1,5 % увеличивает прочность при изгибе – на 20-35 %, а при сжатии – на 10-11 %. Предложенное оптимальное наполнение матрицы цементных бетонов реакционно-активным диатомитом и фиброматериалом с нанометрическими размерами стабилизирует структуру цементных бетонов, обогащая ее дополнительно новообразованиями. На основе установленных физико-химических процессов структурообразования доказана возможность получения на основе диатомита, хризотила, супер- и гиперпластификаторов цементных бетонов с применением местных природных минеральных ресурсов с классом по прочности В30-40.

4. Установлено влияние пластифицирующих добавок на основные физико-технические свойства бетонных смесей. Наибольшая растекаемость бетонных смесей с расплывом конуса до 29 см была получена при использовании «Хидетал ГП-γ9» и Melflux 5581. С увеличением содержания пластификатора расплыв конуса цементной суспензии увеличивается, и оптимальная концентрация добавки составляет 0,5-1,0 % от массы цемента.

5. Установлена эффективность химической активации наполнителей для регулирования свойств смесей цементных бетонов. Применение модифицированного и немодифицированного диатомита существенно меняет консистенцию смеси. При увеличении содержания немодифицированного и модифицированного диатомита с 0 до 10 % расплыв конуса снижается, соответственно, с 240 до 130 см и с 240 до 155 см. В составах с модифицированным диатомитом снижение расплыва конуса значительно меньше. Водопотребность суспензий вяжущего эффективно регулируется добавкой СП Melflux 5581. Введение Melflux 5581 позволяет повысить дозировку диатомита на 5-7 % без ухудшения текучести смеси. Использование в смесях волокон

хризотила в количестве 1-3 % приводит к значительному увеличению водопотребности в 2 раза и более.

6. Установлено влияние состава цементных бетонов с реакционно-активным диатомитом, хризотилом и супер- и гиперпластификаторами на его основные физико-механические свойства. При низком водоцементном отношении прочность при сжатии при увеличении дозировки супер- и гиперпластификаторов возрастает, а при высоком В/Ц – при повышении расхода супер- и гиперпластификаторов – снижается.

7. Максимальная прочность бетона при сжатии и изгибе получена при содержании диатомита 7-10%. Установлено, что реакционно-активный порошковый наполнитель диатомит совместно с фиброй на основе хризотила в количестве 0,5-1,5 % и добавкой гиперпластификатора «Хидетал γ9» в количестве 0,5-1,0 % (от массы цемента) максимально эффективны в составе бетона, и обеспечивают вязкий характер разрушения. Введение хризотила в оптимальной концентрации повышает прочность бетона на изгиб на 22 %, модуль упругости – в 1,8 раза по сравнению с традиционными составами мелкозернистого бетона, при одинаковом содержании цемента. Получены математические модели зависимости основных физико-механических свойств от состава и технологических факторов.

8. Предложена технология приготовления песчаных бетонов с использованием комплекса наполнителей реакционно-активного диатомита, микроармирующего хризотила, супер- и гиперпластификаторов.

Установлено влияние рецептуры и способа приготовления на свойства смесей и бетонов: плотность, водопотребность, текучесть, прочность бетона при сжатии и изгибе, трещиностойкость, усадка, морозостойкость.

9. Произведенная сравнительная оценка экономической эффективности производства цементных бетонов на основе комплекса реакционно-активных наполнителей, армированных хризотилом, с применением местных природных минеральных ресурсов показала, что для разработанных бетонов классов В30-В40 экономический эффект составляет 10% от стоимости сырьевых материалов. Разработанные материалы обладают улучшенными технико-экономическими показателями по сравнению с традиционными бетонами.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. "Анализ взаимосвязи между условиями труда и состоянием здоровья рабочих, занятых на добыче и обогащении хризотилового асбеста", Россия, НИИ медицины труда РАМН РФ, 2000.
2. [/\(http://193.51.164.11/monoeval/crthgr01.html\)](http://193.51.164.11/monoeval/crthgr01.html).
3. ГОСТ 24452-80 Бетоны. Методы определения призмочной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона»
4. Aïtcin P.-C. Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow / Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 9 , September 2000 , pp. 1349-1359.
5. Aitcin P.C. Richard P. The Redestrian Bikeway Bridge of Sherbrooke. 4 th International Simposium of Utilization of High-Strength / High-Performance Concrete. Paris. 1966. S. 1399-1406.
6. Aitcin P.C. High-Performance Concrete. E&FN SPON, London and New York. 1998. 591 pp.
7. Aritkin A. G., Sushkova T. Yu, Kulikova A. Kh. Innovation in the agricultural industry // Innovatsii. 2007. No. 12. P. 108 – 112.
8. [http://itgsol.ucoz.com/news/soljaristy\\_prodolzajut\\_issledovanija/2013-02-14-256](http://itgsol.ucoz.com/news/soljaristy_prodolzajut_issledovanija/2013-02-14-256)
9. INSERM Совет по медицинским исследованиям Франции, Экспертный совет, Воздействие на здоровье волокон заменителей, Париж, июнь 1998 года. Выдержка из резюме: (INSERM (French medical research council) Expert Council, Health effects of Substitute Fibres, Paris, June 1998: Quote from the Executive Summary).
10. Mechtherine V., Dudziak L., Schubze J., Staher H.: Internal curing by Super Absorbent Polymer – Effects on material properties of self – compacting fibre – reinforced high performance concrete . International RILEM Conference in Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, O.M. Iensenetal. (eds.), RILEM Proceeding PRO S2 ,RILEM Publications S.A.R.L., pp. 87-96, 2006.
11. Mehta P. K., Monteiro J. M. Concrete: microstructure, properties, and materials. — New York: McGraw-Hill, 2006.
12. Schneidera M., Romerb M., Tschudinb M., Bolioc H. Sustainable cement production – present and future / Cement and Concrete Research, Vol. 41, Issue 7, 2011, pp. 642–650/
13. Анализ соответствия положений Конвенции МОТ162 "Об охране труда при использовании асбеста" (1986 г.) действующему российскому законодательству. Подготовка обоснования для ее ратификации. Асбест, НО "Асбестовая ассоциация", 1997.

14. Ананьев, С.В. Состав, топологическая структура и реотехнологические свойства реологических матриц для производства бетонов нового поколения [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / С.В. Ананьев. – Пенза, 2011. – 148 с.
15. Ассоциация "Экология и медицина", Критический обзор вопроса о допустимости использования асбеста. Подтверждение возможности его применения в цементных материалах [Текст]. – Екатеринбург, Екатеринбургский МНЦ, 1997.
16. Бабаев, Ш.Т. Основные принципы получения высокоэффективных вяжущих низкой водопотребности [Текст] / Ш.Т. Бабаев, Н.Ф. Башлыков, В.Н. Сердюк // Промышленность строительных материалов. Серия. 3. Промышленность сборного железобетона. – М.: ВНИИЭСМ, 1991. – Вып. 2.
17. Баженов, Ю.В. Технология бетона [Текст] / Ю.В. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2007 – 528 с.
18. Баженов, Ю.В. Технология бетона. [Текст] / Ю.В. Баженов – М.: Изд-во АСВ, 2007 – 528 с.
19. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны [Текст] / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
20. Баженов, Ю.М. Новому веку – новые эффективные бетоны и технологии [Текст] / Ю.М. Баженов // Строительные материалы, бетоны и технологии XXI века. – 2001. – № 1. – С. 12–13.
21. Базанов, С.М. Улучшение качества бетона на основе использования смешанных видов волокон / С.М. Базанов, М.В. Торопова // Популярное бетоноведение. 2008. – №1. – С.34-37.
22. Батраков, В.Г. Бетоны на вяжущих с низкой водопотребностью [Текст] // Бетон и железобетон. – 1988. – № 11. – С. 4–6.
23. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика [Текст] / В.Г. Батраков. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
24. Белолобский, Н.А. О песчаном цементе. Доклад III съезду русских деятелей по водным путям [Текст] / Н.А. Белолобский. – СПб., 1896.
25. Бердов, Г.И. Влияние количества и дисперсности минеральных добавок на свойства цементных материалов [Текст] / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина // Известия ВУЗов. Строительство. – 2010. – № 11-12. – С. 11-16.
26. Бердов, Г.И. Влияние высокодисперсных минеральных добавок на механическую прочность цементного камня / Г.И. Бердов, Н.И. Никоненко, Л.В. Ильина // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 12 – С. 25-30.
27. Беренфельд, В.А. Минеральные добавки к цементу и бетону [Текст] / В.А. Беренфельд // Обзорная инф-ция: ВНИИНТПИ, 1993. – 57 с.
28. Бернацкий, А.Ф. Особенности активирования цемента в технологии тяжелого и ячеистого бетона [Текст] / А.Ф. Бернацкий, А.Н. Машкин,

И.И. Петров, Н.Е. Зибницкая // Известия ВУЗов. Строительство. – 2012. – № 2. – С. 33-37.

29. Бернацкий, А.Ф. Области применения золошлаковых отходов в строительной отрасли [Текст] / А.Ф. Бернацкий, И.М. Себелев // Известия ВУЗов. Строительство. – 2012. – № 1. – С. 25-32.

30. Биоперсистенция канадского хризотила после вдыхания (The biopersistence of Canadian chrysotile asbestos following inhalation, David M. Bernstein, Consultant in Toxicology, Geneva, Switzerland)

31. Бузаева, М.В. Экологическая безопасность химически модифицированного диатомита [Текст] / М.В. Бузаева, Е.М. Булыжев, Е.С. Климов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 1. – С. 86-88.

32. Бучкин, А.В. Цементные композиции повышенной коррозионной стойкости, армированные базальтовыми волокнами [Текст] / А.В. Бучкин, В.Ф. Степанова // Строительные материалы. – 2006. – № 7. – С. 82-83.

33. Василик П. Г. Особенности применения поликарбонатных гиперпластификаторов Melflux [Текст] / П. Г. Василик, И. В. Голубев // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 23–25.

34. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы материаловедения дисперсных строительных материалов [Текст] / В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко. – Пенза: ПГУАС, 2012. – 230 с.

35. Вернигорова, В.Н. Закономерности структурообразования известковых композиций с применением наполнителей на основе гидросиликатов кальция [Текст] / В.Н. Вернигорова, В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Ю.А. Мокрушина // Известия ВУЗов. Строительство. – 2010. – № 11-12. – С. 26-31.

36. Власов, В.К. Закономерности оптимизации состава бетона с дисперсными минеральными добавками [Текст] / В.К. Власов // Бетон и железобетон. – 1993. – №4. – С. 10-12.

37. Власов, В.К. Механизм повышения прочности бетона при введении микронаполнителя [Текст] / В.К. Власов // Бетон и железобетон. – 1988. – №10. – С. 9-11.

38. Волженский, А.В. Высокопрочные мелкозернистые бетоны на песчаных цементах [Текст] / А.В. Волженский, Л.Н. Попов // Бетон и железобетон. – 1980. – № 2. – С. 51–55.

39. Волженский, А.В. Смешанные портландцементы повторного помола и бетоны на их основе [Текст] / А.В. Волженский, Л.Н. Попов. – М: Государственное изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961. – 107 с.

40. Володин, В.М. Порошково-активированный высокопрочный песчаный бетон и фибробетон с низким удельным расходом цемента на единицу

прочности [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / В.М. Володин. – Пенза, 2012. – 196 с.

41. Высоцкий, С.А. Минеральные добавки для бетонов [Текст] / С.А. Высоцкий // Бетон и железобетон. 1994. №2. С. 7-10.

42. Высоцкий, С.А. Оптимизация состава бетона с дисперсными минеральными добавками [Текст] / С.А. Высоцкий, М.И. Бруссер, В.П. Смирнов, А.М. Царик // Бетон и железобетон. – 1990. – №2. – С.7-9.

43. Гигиенические исследования с изучением состояния здоровья работающих с отходами производства асбеста хризотилового и асбестосодержащими изделиями на объектах железнодорожного транспорта [Текст]. – М.: ВНИИ железнодорожной гигиены МПС РФ, 1999.

44. Горин, А.Б. Исследование вида микронаполнителя на реологические свойства цементного теста при отсутствии и в наличии виброколебаний [Текст] / А.Б. Горин, Л.Л. Лысакова, Т.В. Кудрявцева // Технологическая механика бетона. – Рига: Риж. политехн. ин-т, 1982. – С. 54-62.

45. ГОСТ 29167-91. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении [Текст].

46. Гридчин, А.М. Влияние СВЧ-облучения на концентрацию активных поверхностных центров дисперсных материалов [Текст] / А.М. Гридчин, В.В. Ядыкина, Р.В. Воробьева // Известия ВУЗов. Строительство. – 2012. – № 1 – С. 21-24.

47. Гуляк, Д.В. Технологическое и эксплуатационное старение дегтебетонных смесей и дегтебетонов и способы их замедления [Текст]: автореф. ... канд техн. наук: 05.23.05 / Д.В. Гуляк. – Макеевка: Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, 2010.– 22 с.

48. Гусев, Б.В. Влияние микронаполнителей на свойства мелкозернистых бетонов [Текст] / Б.В. Гусев, Б.С. Дуамбеков, Ю.В. Чеховский, В.Н. Корегин //Изв. вузов. Стр-во и арх-ра. – 1987. – №10. – С.127-130.

49. Дворкин, О.Л. Эффективность минеральных и химических добавок в бетонах [Текст] / О.Л. Дворкин, Л.И. Дворкин // Сб. «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – Рівне. – 2005. – С. 12-22;

50. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст] / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин // – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368 с.

51. Демешкин, А.Г. Исследование прочностных свойств базальтовых нитей применительно к производству неметаллической арматуры [Текст] / А.Г. Демешкин, Р.А. Роллов, А.А. Шваб // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 3 – С. 99-105.

52. Департамент труда США, Синтетические Минеральные Волокна. Описание опасности. U.S. Dept. Of Labor (OSHA) (Synthetic Mineral Fibers: Hazard Description).

53. Елисеева, В.И. Новые пленкообразователи для отделки кожи [Текст] / В. И. Елисеева, М.Н. Жарков, Е.В. Разумевская. – М., 1967.
54. Завадская, Л.В. Газогипсовые материалы, армированные волокнистыми добавками [Текст] / Л.В. Завадская, Л.В. Ильина, Г.И. Бердов // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 7 – С. 16-20.
55. Зоткин, А.Г. Прогнозирование прочности бетона с суперпластификаторами с учетом эффекта объема цементного камня [Текст] / А.Г. Зоткин, П.А. Саенко // Бетон и железобетон. – 2008. – №4. – С. 14–16.
56. Зоткин, А.Г. Микронаполняющий эффект минеральных добавок в бетоне [Текст] / А.Г. Зоткин // Бетон и железобетон. – 1994. – №3. – С.7-9.
57. Зоткин, А.Г. Эффекты минеральных добавок в бетоне [Текст] / А.Г. Зоткин // Технологии бетонов. – №4 (15) – С. 10-12.
58. Иванов, К.С. Неавтоклавные ячеистые бетоны на основе шлакощелочных вяжущих и диатомита [Текст] / К.С. Иванов, Н.К. Иванов // Строительные материалы. – 2004. – № 8. – С. 42-44.
59. Калашников, В.И. Основные принципы создания высокопрочных и особо высокопрочных бетонов [Текст] / В.И. Калашников // Популярное бетоноведение. – 2008. – №3, – С.20-22.
60. Калашников, В.И. Перспективы использования реакционно-порошковых сухих бетонных смесей в строительстве [Текст] / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2009. – №7. – С.59-61.
61. Калашников, В.И. Через рациональную реологию – в будущее бетонов [Текст]: сб. ст. Междунар. науч.-техн. конф. / В.И. Калашников / Композитные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза, 2007. – С. 3-9.
62. Калашников, В.И. Бетоны нового поколения и реологические матрицы [Текст] / В.И. Калашников // МНТК «Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов». – Пенза, ПДЗ. – 2011. – С. 19-23.
63. Калашников, В.И. Бетоны нового и старого поколений. Состояние и перспективы [Текст] / В.И. Калашников // Наука: 21 век. – 2012. – №1. – С. 60-74.
64. Калашников, В.И. Как превратить бетоны старого поколения в высокоэффективные бетоны нового поколения [Текст] / В.И. Калашников // Бетон и железобетон. – 2012. – Вып. № 1 (6). – С. 54-61.
65. Калашников, В.И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук / В.И. Калашников. – Воронеж, 1996. –89 с.
66. Калашников, В.И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук / В.И. Калашников. – Воронеж, 1996. – 89 с.



67. Калашников, В.И. Расчет составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов [Текст] / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2008. – №10. – С.4-6.
68. Калашников, В.И. Реакционно-порошковые бетоны [Текст] / В.И. Калашников // Информ. листок 58-023-10. – Пенза: ЦНТИ, 2010. – С.1-3.
69. Калашников, В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения [Текст] / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2011. – №3. – С.103-106.
70. Калашников, В.И. Усадка высокопрочных реакционно-порошковых бетонов и влияние масштабного фактора [Текст] / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2010. – №5. – С.2-3.
71. Калашников, В.И. Через рациональную реологию в будущее бетонов [Текст] / В.И. Калашников // Технология бетонов. – 2007. – №5. – С.8-10; №6. – С.8-11; 2008. – №1. – С.22-26.
72. Калашников, В.И. Заполнители для бетона. Методы исследования свойств [Текст]: учеб. пособие / В.И. Калашников, Н.М. Дубошина, В.С. Демьянова, Н.И. Макридин, М.О. Коровкин. – Пенза: ПГУАС, 2009. – 52 с.
73. Каминская, А.Ю. К вопросу технологии портландцемента с микронаполнителями [Текст] / А.Ю. Каминская, Ю.И. Митузас // Тр. ВНИИ теплоизоляции. – 1979. – Вып.12. – С.100-104.
74. Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов [Текст] / С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – №6. – С.16-20.
75. Каприелов С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов [Текст] / С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – № 4. – С.16–20.
76. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива [Текст] / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1999. – №6. – С. 6-10.
77. Каримов, И.Ш. Тонкодисперсные минеральные наполнители в составах цементных композиций [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / И.Ш. Каримов. – СПб., 1996. – 26 с.
78. Красный, И.М. О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителей [Текст] / И.М. Красный // Бетон и железобетон. – 1987. – №5. – С.10-11.
79. Кремнистые породы СССР [Текст] / Отв. ред. У.Г. Дистанов. – Казань: Татарское книжное изд-во, 1976. – 412 с.
80. Круглицкий, Н.Н. Управление реологическими свойствами бетонных смесей добавками микронаполнителя [Текст] / Н.Н. Круглицкий, Г.Р. Вагнер, Е.И. Прийма // Технологическая механика бетона. – Рига: Риж. политехн. ин-т, 1982. – С. 35-45.

81. Легалов, И.Н. Академик А.А. Байков – один из основоположников теории твердения вяжущих веществ [Текст] / И.Н. Легалов, Е.И. Тарасевич, Н.А. Джаши // Популярное бетоноведение. – СПб.: ООО Строй-бетон, 2008. – № 5. – С.168-172.

82. Логанина, В.И. Эффективность применения в отделочных известковых составах модифицированного диатомита [Текст] / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, С.Н. Кислицына, Е.Е. Симонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 17-19.

83. Логанина, В.И. Влияние активации диатомита на свойства известковых композиций [Текст] / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, Е.Е. Симонов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2011. – № 22. – С. 83-87.

84. Логанина, В.И. Закономерности формирования структуры и свойств известковых композитов с применением модифицированного диатомита [Текст] / В.И. Логанина, Е.Е. Симонов // Региональная архитектура и строительство. – 2012. – № 2. – С. 56-59.

85. Логанина, В.И. Влияние активации диатомита на свойства известковых композиций [Текст] / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, Е.Е. Симонов // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 3 – С. 20-23.

86. Логанина, В.И. Влияние активации диатомита на свойства известковых композиций [Текст] / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, Е.Е. Симонов // Известия вузов. Строительство. – 2011. – № 3. – С.20-24.

87. Логанина, В.И. Повышение водостойкости покрытий на основе известковых отделочных составов [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, С.Н. Кислицына, К.А. Сергеева // Известия ВУЗов. Строительство. – 2012. – № 1 – С. 41-46.

88. Логанина, В.И. Тонкодисперсные наполнители на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Ю.А. Мокрушина // Строительные материалы. – 2010. – № 2. – С. 36-40.

89. Макридин, Н.И. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Ч. 1, 2 [Текст] / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсяюкова // Строительные материалы – 2010. – №10. – С.74-77; 2011. – №7. – С.72-75.

90. Международное агентство по исследованию рака ВОЗ классифицировала стекловолокно, минеральное волокно, шлак волокно и керамическое волокно как "возможный канцероген для человека" [Текст].

91. Международное Агентство по Исследованиям Рака (ВОЗ). Искусственные волокна. Монография по оценке канцерогенного риска химических веществ для человека. (International Agency for Research on Cancer (IARC) 1988. Man-Made Mineral Fibers: In IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, 43:39-171, Lyon, France, WHO).

92. Мелконян, Р.Г. Диатомиты и опоки мурманской области и республики Карелия – перспективное сырье для получения силикатных материалов [Текст] / Р.Г. Мелконян, А.Н. Ефремов, С.В. Дручек // Конструкции из композиционных материалов. – 2008. – № 1. – С. 64-70.

93. Мониторинг здоровья рабочих асбестодобывающей и перерабатывающей промышленности по материалам клинического обследования в медицинском центре в 1996-1998 гг. [Текст]. – Екатеринбург: Екатеринбургский МНЦ, 2000.

94. Низина, Т.А. «Критическая» микротвердость как критерий структурной неоднородности строительных материалов [Текст] / Т.А. Низина, П.А. Кисляков, А.Н. Зимин, Д.Р. Низин // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 4 – С. 36-42.

95. Никифоров, Е.А. Особенности структурообразования известковых композитов с применением модифицированного диатомита [Текст] / Е.А. Никифоров, В.И. Логанина, О.А. Давыдова, Е.Е. Симонов // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – № 2. – С. 4-8.

96. Никифоров, Е.А. Влияние щелочной активации на структуру и свойства диатомита [Текст] / Е.А. Никифоров, В.И. Логанина, Е.Е. Симонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 30-32.

97. Ольгинский, А.Г. Пылеватые минеральные добавки к цементным бетонам [Текст] / А.Г. Ольгинский // Строительные материалы и конструкции. – 1990. – №3. – С.18.

98. Оценка загрязнения асбестовыми волокнами зданий в городах Екатеринбурге и Асбесте, построенных с использованием щебня Баженовского месторождения [Текст]. – Асбест: ОАО "НИИпроектасбест", 1996.

99. Патент РФ № 2297990. Полимерно-битумное вяжущее и асфальтобетонная смесь на его основе [Текст] / Дмитриев В.Н. (RU), Кошкарлов В.Е. (RU), Тишкина Л.Н. (RU), Плишкин В.В. (RU), Черкасова Е.В. (RU). Заявл.: 03.02.2006; опубл.: 27.04.2007.

100. Пащенко, А.А. Армирование неорганических вяжущих веществ минеральными волокнами. Наука – строительному производству [Текст] / А.А. Пащенко. – М.: Стройиздат. 1988. – 382 с.

101. Перфилов, В.А. Применение базальтовых волокон и модифицирующей добавки для повышения прочностных характеристик тяжелых бетонов / В.А. Перфилов, М.О. Зубова, Д.Л. Неизвестный // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 12 – С. 46-49.

102. Пономарев, В.В. Технология адсорбентов для очистки растительных масел на основе диатомита и бентонита Ростовской области [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук/ В.В. Пономарев. – Новочеркасск: Новочеркасский политехн. ин-т, 2011. – 24 с.

103. Послание Президента РФ Федеральному Собранию РФ 20.04.07 года «О задаче, поставленной Президиумом РФ Правительству РФ о строительстве к 2020 году 1 кв. м жилья на каждого жителя страны» [Текст].

104. Пустовгар, А.П. Эффективность применения активированного диатомита в сухих строительных смесях [Текст] / А.П. Пустовгар // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 62-65.

105. Пухаренко, Ю.В. Принципы формирования структуры и прогнозирование прочности фибробетонов [Текст] / Ю.В. Пухаренко // Строительные материалы. – 2004. – № 10. – С. 47-50.

106. Пухаренко, Ю.В. Полидисперсное армирование строительных композитов [Текст] / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2011. – № 2 (145). – С. 2-3.

107. Пухаренко, Ю.В. Полидисперсное армирование строительных композитов [Текст] / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2011. – № 2 (145). – С. 2-3.

108. Пухаренко, Ю.В. Научные и практические основы формирования структуры и свойств фибробетонов [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук / Ю.В. Пухаренко. – СПб., 2005. – 315 с.

109. Пухаренко, Ю.В. Эффективные области использования различных армирующих волокон в бетонах и растворах [Текст] / Ю.В. Пухаренко // Стройпрофиль. – 2003. – № 6. – С. 95-96.

110. Пухаренко, Ю.В. О вязкости разрушения фибробетона [Текст] / Ю.В. Пухаренко, В.Ю. Голубев // Вестник гражданских инженеров. – 2008. – № 3 (16). – С. 80-83.

111. Раков, М.А. Влияние механической активации минеральных добавок на прочность цементного камня [Текст] / М.А. Раков, Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, Н.И. Никоненко // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 11. – С. 27-31.

112. Рахимбаев, Ш.М. О влиянии знака поверхностного заряда заполнителя на разжижающую способность суперпластификаторов [Текст] / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Тольпина // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 2 – С. 22-26.

113. Розенталь, Н.К. Коррозионно-стойкие бетоны особо малой проницаемости [Текст] / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний // Бетон и железобетон. – 1998. – №1. – С. 27-29.

114. Российско-Финское-Американское исследование "Изучение состояния здоровья и условий труда, работающих на добычи и обогащении асбеста", 1997 [Текст].

115. Савельев, А.А. Теоретическое и практическое обоснование разработки нового типа волокна – ВСМ [Текст] / А.А.Савельев // Бетоны & Сухие смеси. – Изд-во ООО «ЭКСПОЗИЦИЯ», 2009. – 3/Б (89), апрель. – С.21.

116. Селяев, В.П. Возможность создания теплоизоляционных материалов на основе наноструктурированного микрокремнезема из диатомита / В.П. Селяев [и др.] // Строительство, архитектура, дизайн: электронное научное периодическое издание. – 2011. – №2. <http://marhdi.mrsu.ru/2011-2/PDF/Selyaev.pdf>

117. СНиП 2.03.04-84 «Бетонные и железобетонные конструкции, предназначенные для работы в условиях воздействия повышенных и высоких температур» [Текст].

118. Соломатов, В.И. Высокопрочный бетон с активированным минеральным наполнителем / В.И. Соломатов [и др.] // Бетон и железобетон. – 1986. – №12. – С.10-11.

119. Соломатов, В.И. Интенсивная технология бетона [Текст] / В.И. Соломатов, Н.К. Тахиров. – М.: Стройиздат, 1989. 284 с.

120. Соломатов, В.И. Проблемы интенсивной раздельной технологии [Текст] / В. И. Соломатов // Бетон и железобетон. – 1989. – № 7. – С. 4–6.

121. СП 31-111-2004 Применение стеклянных сеток и армирующих лент при строительстве зданий [Текст]. – М., 2005.

122. СП 52-101-2003 «Бетонные и железобетонные конструкции без предварительного напряжения арматуры» [Текст].

123. Теория цемента [Текст] / под ред. А.А. Пащенко. – Киев: Будівельник, 1991. – 168 с.

124. Управление США по охране труда и промышленной гигиене (American Occupational Safety and Health Administration) объявила, что стекловолокно "обоснованно определено как канцероген". Доклад OSHA заявляет что "Несколько эпидемиологических исследований показывает статистически значимый рост риска рака легких и других респираторных заболеваний среди рабочих, занятых в производстве стекловолокна и минеральной ваты" [Текст].

125. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы [Текст] / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320с.

126. Филиппович, Е.Н. Выбор оптимальных условий щелочной обработки диатомита инзенского месторождения для получения кристаллических силикатов натрия [Текст] / Е.Н. Филиппович, А.И. Хацринов, Т.В. Егорова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 272-276.

127. Филиппович, Е.Н. Исследование кинетики извлечения аморфного кремнезема из диатомита инзенского месторождения [Текст] / Е.Н. Филиппович, А.И. Хацринов, Л.Н. Нажарова, А.М. Сайфутдинов // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 17. С. 46-49.

128. Хархардин, А.Н. Структурная топология дисперсных материалов сухого и мокрого способов измельчения. Ч. 1. Размерный интервал критического размера наночастиц [Текст] / А.Н. Хархардин // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 8-9. – С. 112-117.

129. Хархардин, А.Н. Структурная топология дисперсных систем взаимодействующих микро- и наночастиц [Текст] / А.Н. Хархардин // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 5 – С. 119-125.

130. Хвастунов, А.В. Порошково-активированный высокопрочный бетон и фибробетон с низким удельным расходом цемента на единицу прочности [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / А.В. Хвастунов. – Пенза, 2011. – 178 с.

131. Хозин, В.Г. Высокопрочные цементные бетоны для дорожного строительства [Текст] / В.Г. Хозин, Н.М. Морозов, И.В. Боровских, С.В. Степанов // Строительные материалы. – 2009. №11. – С.15-17.

132. Хризотилловый асбест – мифы и реальность / <http://www.ecoaccord.org/pop/doc/asbest.doc>. [дата обращения 3.03.2013]

133. Дворкин, Л.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями [Текст] / Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.М. Чудовский; под ред. Л.И. Дворкина. – Киев: Будивельник, 1991. – 136 с.

134. Черкасов, В.Д. Активная минеральная добавка на основе химически модифицированного диатомита [Текст] / В.Д. Черкасов, В.И. Бузулуков, А.И. Емельянов, Е.В. Киселев, Д.В. Черкасов // Известия ВУЗов. Строительство. – 2011. – № 12 – С. 50-55.

135. Чернышов, Е.М. Высокотехнологичные и высокопрочные бетоны: вопросы управления их структурой [Текст] / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Материалы междунар. конгресса «Наука и инновации в строительстве», Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. – Воронеж: ВГАСУ, 2008. – Т.1. – Кн. 2. – С.616-620.

136. Шеков, А.А. Композиционные полимерные материалы пониженной горючести на основе поливинилхлорида и диатомита [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.А. Шеков. – Иркутск, 2007. – 22 с.

137. Шуберт, Ю. Топология смешанных вяжущих с наполнителями и механизм их твердения [Текст] / Ю. Шуберт, С.В. Калашников // Новые

энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2005. – С. 208–214.

138. Эколого-гигиенические аспекты жилых и общественных зданий в связи с асбестом [Текст]. – М.: НИИ медицины труда РАМН РФ, 2000.

139. Экономия цемента в строительстве [Текст] / З.Б. Энтин [и др.]; под ред. З.Б. Энтина. – М.; Стройиздат, 1985. – 222 с.

140. Юнг, В.Н. Цементы с микронаполнителями [Текст] / В.Н. Юнг [и др.] // Цемент. – 1947. – №8. – С.6-8.

141. Юнг, В.Н. Микробетон [Текст] / В.Н. Юнг // Цемент. – 1937. – № 7.

142. Юнг, В.Н. О гидротехнических цементах [Текст] / В.Н. Юнг // Цемент. – 1939. – № 6.

143. Юнг, В.Н. Об искусственных конгломератах и цементах из некоторых горных пород [Текст] / В.Н. Юнг // Труды Гипроцемента. – 1942. – вып. IV.

144. Юнг, В.Н. Цементы с микронаполнителями [Текст] / В.Н. Юнг [и др.] // Цемент. – 1948. – № 3.

145. Юнг, В.Н. О влиянии малых добавок известняка на качество портландцемента [Текст] / В.Н. Юнг, А.С. Пантелеев // Цемент. – 1948. – №3. – С.18-20.

Научное издание

Саденко Денис Сергеевич  
Калашников Владимир Иванович  
Вечкасов Алексей Васильевич

МАЛОЦЕМЕНТНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ БЕТОНЫ  
С РЕАКЦИОННО-АКТИВНЫМ ДИАТОМИТОМ  
АРМИРОВАННЫЕ ХРИЗОТИЛОМ  
Монография

В авторской редакции  
Верстка Н.В. Кучина

---

Подписано в печать 19.09 2016. Формат 60x84/16.  
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.  
Усл.печ.л. 7,0. Уч.-изд.л. 7,5. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.  
Заказ № 588.

---

Издательство ПГУАС.  
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.