

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»
РУТ (МИИТ)

На правах рукописи



Смирнов Александр Олегович

**САМОУПЛОТНЯЮЩИЙСЯ БЕТОН С КОМПЛЕКСНОЙ
ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ**

2.1.5. Строительные материалы и изделия (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Добшиц Лев Михайлович

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 МОДИФИЦИРОВАННЫЕ САМОУПЛОТНЯЮЩИЕСЯ БЕТОНЫ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	13
1.1 Процессы гидратации цемента, фазовый состав и структура цементного камня.....	13
1.2 Модифицирование цементных систем активными минеральными добавками.....	18
1.3 Эффективность суперпластификаторов в составе модифицированных бетонов	24
1.4 Опыт применения самоуплотняющихся бетонов	30
1.5 Выводы по 1 главе.....	38
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	41
2.1 Исходные материалы и их свойства.....	41
2.1.1 Портландцемент	41
2.1.2 Мелкий заполнитель	42
2.1.3 Крупный заполнитель.....	43
2.1.4 Минеральные добавки	44
2.1.5 Пластифицирующие добавки	46
2.1.6 Органоминеральный модификатор	46
2.1.7 Вода	47
2.2 Методы исследования.....	47
2.2.1 Исследование физико-механических свойств цементного камня и бетона.....	47

2.2.2 Рентгенофазовый анализ	49
2.2.3 Электронно-микроскопический анализ	49
2.3 Математическое планирование и статистическая обработка экспериментальных данных	50
2.4 Выводы по 2 главе.....	53
ГЛАВА 3 ВЫБОР КОМПОНЕНТОВ КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	54
3.1 Выбор активной минеральной добавки	54
3.1.1 Определение пуццолановой активности микрокремнезёма.....	55
3.1.2 Определение индекса эффективности микрокремнезёма.....	57
3.2 Выбор пластифицирующей добавки.....	59
3.2.1 Исследование реологической эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов в цементных смесях без микрокремнезёма	61
3.2.2 Исследование реологической эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов в цементных смесях с микрокремнезёмом.....	63
3.3 Влияние модифицирующих добавок на свойства цементных композиций	67
3.4 Влияние модифицирующих добавок на фазовый состав цементного камня.....	72
3.5 Влияние модифицирующих добавок на микроструктуру цементного камня.....	78
3.6 Выводы по 3 главе.....	84

ГЛАВА 4 ПОДБОР СОСТАВА КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОНОВ 86

4.1 Математическое моделирование свойств мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов с комплексной органоминеральной добавкой.... 86

4.2 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на водоцементное отношение мелкозернистых самоуплотняющихся бетонных смесей 89

4.3 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на прочность мелкозернистых бетонов при сжатии..... 91

4.4 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на прочность мелкозернистых бетонов при изгибе..... 94

4.5 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на плотность мелкозернистых бетонов..... 96

4.6 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на капиллярную пористость мелкозернистых бетонов..... 98

4.7 Выводы по 4 главе..... 100

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И БЕТОНОВ С КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ 102

5.1 Подбор состава самоуплотняющихся бетонных смесей..... 102

5.2 Влияние комплексной органоминеральной добавки на свойства самоуплотняющихся бетонных смесей..... 108

5.3 Влияние комплексной органоминеральной добавки на свойства самоуплотняющихся бетонов 114

5.4 Разработка составов модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента..... 116

5.4 Микроструктура самоуплотняющихся бетонов с комплексной органоминеральной добавкой	120
5.5 Морозостойкость самоуплотняющихся бетонов с комплексной органоминеральной добавкой	126
5.6 Выводы по 5 главе.....	129
ГЛАВА 6 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	131
6.1 Техничко-экономическая эффективность применения комплексной органоминеральной добавки в составе самоуплотняющихся бетонных смесей	131
6.2 Опытнo-промышленная апробация самоуплотняющегося бетона с комплексной органоминеральной добавкой	134
6.3 Выводы по 6 главе.....	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	143
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Результаты статистической обработки экспериментальных данных	167
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Результаты регрессионного анализа.....	171
ПРИЛОЖЕНИЕ В – Акты о внедрении результатов исследований.....	178
ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Патент на изобретение	180

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Повышение качества строительных материалов и конструкций, а также поиск путей сокращения материальных, энергетических и трудовых затрат при их изготовлении является важной и актуальной задачей в современном строительстве.

В последнее время в мировой строительной практике при возведении различных объектов все шире применяются самоуплотняющиеся бетоны. Самоуплотняющиеся бетонные смеси отличаются высокой подвижностью, благодаря которой они могут растекаться под действием собственного веса и заполнять густоармированные конструкции без уплотнения. Тем не менее, самоуплотняющиеся бетоны обладают и определенными недостатками. Принципиальными из них являются особые требования к подбору состава бетона, повышенный расход цемента, высокая стоимость бетонной смеси.

В связи с этим представляются важными исследования, направленные на разработку составов модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Проведённый анализ современного состояния технологии самоуплотняющихся бетонных смесей показывает, что такой результат может быть достигнут только путём комплексного применения минеральных и пластифицирующих добавок, активно влияющих на реологические свойства бетонной смеси, структуру и фазовый состав цементного камня. Также установлено, что однокомпонентные добавки не могут самостоятельно решить поставленную задачу.

Степень разработанности темы.

Рассмотрению закономерностей формирования структуры и свойств модифицированных бетонов с пластифицирующими и минеральными добавками, в том числе самоуплотняющихся бетонов, посвящены работы многих

отечественных и зарубежных учёных и исследователей, в том числе И.Н. Ахвердова, Ю.М. Баженова, В.Г. Батракова, А.И. Вовка, Б.В. Гусева, Л.М. Добшица, В.Т. Ерофеева, Ю.Г. Иващенко, В.И. Калашникова, С.С. Каприелова, Л.Я. Крамар, С.М. Мчедлова-Петросяна, Г.В. Несветаева, А.И. Панченко, В.С. Рамачандрана, П.А. Ребиндера, Н.К. Розенталя, Г.С. Рояка, В.И. Соломатова, О.В. Тараканова, А.В. Ушерова-Маршака, В.Р. Фаликмана, А.Е. Шейкина, А.В. Шейнфельда, P.C. Aïtcin, R. Flatt, R. Lewis, J. Plank, I. Schober, M. Schmidt, A.M. Neville, H. Okamura, K. Ozawa, K. Yamada и др.

Несмотря на большое количество выполненных исследований и опубликованных работ на эту тему, имеются нерешённые вопросы, которые требуют дальнейших исследований по изучению процессов гидратации цемента и структурообразования цементного камня в присутствии современных поликарбоксилатных суперпластификаторов с различной молекулярной структурой, а также разработка комплексных модификаторов на их основе совместно с активными минеральными добавками для получения самоуплотняющихся бетонов с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Цель исследования – разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение высокопрочных и морозостойких бетонов из самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента за счет использования комплексной органоминеральной добавки.

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

1. Изучить закономерности формирования структуры и свойств самоуплотняющихся бетонов с активными минеральными добавками и суперпластификаторами.

2. Выявить наиболее эффективные и реологически совместимые компоненты комплексной органоминеральной добавки для получения самоуплотняющихся бетонов с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

3. Установить закономерности процессов гидратации портландцемента, формирования фазового состава, структуры и свойств цементного камня в присутствии компонентов комплексной органоминеральной добавки.

4. Получить регрессионные математические зависимости влияния компонентов комплексной органоминеральной добавки на структуру и физико-механические характеристики мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов и на их основе разработать наиболее рациональный состав комплексной добавки для самоуплотняющихся бетонов.

5. Разработать рациональные составы самоуплотняющихся бетонных смесей с комплексной органоминеральной добавкой и изучить физико-механические и эксплуатационные характеристики бетонов на их основе.

6. Определить экономическую эффективность применения комплексной органоминеральной добавки в составе самоуплотняющихся бетонных смесей и провести апробацию разработанных составов в производственных условиях.

Научная новизна диссертационного исследования:

1. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение высокопрочных и морозостойких бетонов из самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента за счет использования комплексной органоминеральной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и высокодисперсного микрокремнезёма. Выявленный синергический эффект при совместном использовании поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма позволяет значительно улучшить структуру самоуплотняющихся бетонов, снизить их капиллярную пористость и повысить физико-механические и эксплуатационные характеристики, которые невозможно достигнуть при раздельном введении добавок.

2. Установлены закономерности процессов гидратации портландцемента и формирования фазового состава цементного камня в присутствии компонентов комплексной органоминеральной добавки. Выявлено, что использование комплексной добавки способствует ускорению процессов гидратации цемента в

возрасте 1 суток и снижению в цементном камне количества непрореагировавших минералов алита – на 13 %, белита – на 10 %, браунмиллерита – на 10 %, трехкальциевого алюмината – на 24 %, а также повышению содержания портландита на 5 % и эттрингита – на 14 %. В возрасте 28 суток использование комплексной добавки приводит к формированию более плотной и однородной структуры цементного камня с пониженным содержанием портландита на 40 %, эттрингита на 11 % и повышенным содержанием аморфизированных гидросиликатов кальция на 18 %.

3. Выявлено, что использование комплексной органоминеральной добавки приводит к уменьшению основности гидросиликатов кальция в возрасте 28 суток. Если в цементном камне с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора преобладают высокоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (II) с отношением $Ca/Si=1,6...2,0$, то при использовании комплексной добавки формируются более прочные и устойчивые низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) с отношением $Ca/Si=1,1...1,5$.

4. Установлено, что использование комплексной органоминеральной добавки позволяет значительно снизить водоотделение самоуплотняющихся бетонных смесей и улучшить микроструктуру самоуплотняющихся бетонов. Выявлено, что в бетонах с комплексной добавкой происходит формирование более плотной и однородной структуры контактной зоны цементного камня с заполнителем и снижение капиллярной пористости на 47 %. При этом на границе раздела фаз образуются преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) с соотношением $Ca/Si=1,1...1,5$ вместо рыхлых кристаллов портландита, что приводит к улучшению сцепления цементного камня с заполнителем, повышению прочности самоуплотняющихся бетонов на 23 % и увеличению их морозостойкости на 3 марки.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Дополнены теоретические представления о процессах гидратации клинкерных минералов портландцемента, формировании фазового состава, структуры цементного камня и свойств самоуплотняющихся бетонов в

присутствии комплексной органоминеральной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма.

2. Получены регрессионные математические зависимости влияния компонентов комплексной органоминеральной добавки на структуру и физико-механические характеристики мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов, с помощью которых разработан наиболее рациональный состав комплексной органоминеральной добавки для самоуплотняющихся бетонов.

3. Разработаны рациональные составы самоуплотняющихся бетонных смесей с комплексной органоминеральной добавкой, обладающие высокой сегрегационной устойчивостью, повышенной текучестью с расплывом конуса РК=690...730 мм, вязкостью $t_{500}=8...9$ с и сохраняемостью подвижности более 3 часов в пределах марки по удобоукладываемости РК2, на основе которых получены высокопрочные и морозостойкие самоуплотняющиеся бетоны с классом по прочности В55...В70 и маркой по морозостойкости F₁500...F₁1000 при пониженном расходе цемента 300...500 кг/м³.

4. Разработанный состав модифицированной самоуплотняющейся бетонной смеси с комплексной органоминеральной добавкой и пониженным расходом цемента апробирован на предприятии ООО «ДельтаСтрой ЖБИ» при изготовлении железобетонных плит для дорожных покрытий ПАГ-14А800.1-1.

5. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет» при подготовке бакалавров и магистров по направлениям подготовки 08.03.01 «Строительство» и 08.04.01 «Строительство» в курсах дисциплин «Строительные материалы», «Долговечность строительных материалов и конструкций», «Технология производства современных дорожно-строительных материалов».

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования послужили современные положения теории и практики материаловедения и технологии бетонов; общенаучные методы, базирующиеся на обобщении, сравнении, эксперименте, методах математического моделирования,

планирования и обработки результатов эксперимента. Экспериментальные исследования выполнены с применением стандартных методов изучения и определения свойств материалов, изложенных в ГОСТ, с использованием приборов и оборудования, прошедших поверку и удовлетворяющих требованиям действующих стандартов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение высокопрочных и морозостойких бетонов из самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента за счет использования комплексной органоминеральной добавки.

2. Результаты определения наиболее эффективных минеральных и пластифицирующих добавок для получения самоуплотняющихся бетонов с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

3. Установленные закономерности процессов гидратации портландцемента, формирования фазового состава, структуры и свойств цементного камня в присутствии компонентов комплексной органоминеральной добавки.

4. Регрессионные математические зависимости влияния компонентов комплексной органоминеральной добавки на структуру и физико-механические характеристики мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов.

5. Разработанный рациональный состав комплексной органоминеральной добавки для самоуплотняющихся бетонов.

6. Разработанные рациональные составы самоуплотняющихся бетонных смесей с комплексной органоминеральной добавкой и результаты исследования физико-механических и эксплуатационных характеристик бетонов на их основе.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается применением: стандартных методик, обеспечивающих достаточную точность полученных результатов; статистической обработкой полученных данных с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний, обеспечивающей адекватность проведенного эксперимента; проведением

экспериментов с использованием современных поверенных лабораторных приборов и оборудования с достаточной воспроизводимостью результатов.

Апробация диссертационной работы. Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на: Международной междисциплинарной научной конференции «Вавиловские чтения» (г. Йошкар-Ола, 2014 – 2018); Международной молодежной научной конференции «Научному прогрессу – творчество молодых» (г. Йошкар-Ола, 2015 – 2019); Всероссийской (с международным участием) научной конференции студентов и молодых ученых «Культура инженера: вчера, сегодня, завтра» (г. Йошкар-Ола, 2016); Международной научно-практической конференции молодых преподавателей, аспирантов и студентов «Проблемы и перспективы инновационного развития экономики регионов России» (г. Йошкар-Ола, 2017); Всероссийском студенческом форуме «Инженерные кадры – будущее инновационной экономики России» (г. Йошкар-Ола, 2017); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов» (г. Йошкар-Ола, 2019); Международной научной конференции по проблемам архитектуры и строительства (г. Казань, 2019); Международной научной конференции «Construction the formation of living environment (FORM)» (г. Ханой, 2020; г. Москва, 2021); заседаниях кафедры строительных технологий и автомобильных дорог ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет» (г. Йошкар-Ола, 2019); заседаниях кафедры «Строительные материалы и технологии» ФГАОУ ВО «Российский университет транспорта» (г. Москва, 2021).

Внедрение результатов исследований. Разработанный состав модифицированной самоуплотняющейся бетонной смеси с комплексной органоминеральной добавкой и пониженным расходом цемента апробирован на предприятии ООО «ДельтаСтрой ЖБИ» при изготовлении железобетонных плит для дорожных покрытий ПАГ-14А800.1-1.

ГЛАВА 1 МОДИФИЦИРОВАННЫЕ САМОУПЛОТНЯЮЩИЕСЯ БЕТОНЫ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1 Процессы гидратации цемента, фазовый состав и структура цементного камня

Современные представления о механизме гидратации портландцемента базируются на классических теориях А.Л. Ле-Шателье, В. Михаэлиса, А.А. Байкова. Большой вклад в развитие теории твердения цементных вяжущих внесли Ю.М. Бутт, С. Брунауэр, В.И. Бабушкин, Б.В. Гусев, П.Г. Комохов, Т.В. Кузнецова, У. Людвиг, О.П. Мчедлов-Петросян, А. Пауэрс, Т.М. Петров, А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов, П.А. Ребиндер, Т.И. Розенберг, Л.Б. Сватовская, Е.Е. Сегалова, М.М. Сычев, Х.Ф.У. Тейлор, В.В. Тимашев, А.Е. Шейкин и др.

В результате постепенного развития методов научных исследований, а также обобщения большого количества экспериментальных и теоретических исследований было выработано общее представление о процессах гидратации портландцемента. Основным минералом портландцементного клинкера является трехкальциевый силикат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (алит), содержание которого в клинкере достигает 60...70 %. Большинство исследователей выделяют пять основных стадий его гидратации: начальная, индукционная, стадия ускорения гидратации, стадия замедления гидратации и твердение [5; 6; 19; 104; 110; 122; 162].

На первой стадии при взаимодействии трёхкальциевого силиката с водой происходит адсорбция молекул воды и частичная поверхностная гидратация зерна вяжущего. Данный процесс продолжается не более 20 минут и характеризуется выделением тепла. В результате адсорбции молекул воды происходит протонизация поверхности вяжущего с формированием гидросиликатных групп $\text{H}_n\text{SiO}_4^{n-4}$ и выделением в жидкую фазу ионов Ca^{2+} и OH^- . Одновременно на поверхности гидратирующихся зёрен образуется полупроницаемая пленка из

гидросиликатов кальция, которая способна пропускать к поверхности клинкерного минерала воду, а от него - ионы Ca^{2+} и OH^- [6; 11; 107; 111].

Вторую стадию гидратации называют индукционным периодом, продолжительность которого составляет от двух до шести часов. Под полупроницаемым гидратным слоем накапливается гидроксированный кремнезем, а в жидкой фазе увеличивается содержание ионов Ca^{2+} и OH^- . Процессы индукционного периода длятся до момента пересыщения жидкой фазы ионами Ca^{2+} , при котором возникают условия для образования и роста зародышей гидроксида и гидросиликатов кальция [105; 122].

Достижение предельного значения $\text{pH} \geq 12,4$ и появление в жидкой фазе центров кристаллизации гидросиликатов кальция приводит к перекристаллизации гидросиликатной пленки и сорбции ионов кальция активным гидроксированным слоем кремнезема с образованием гелеобразных гидросиликатов кальция.

На четвертой и пятой стадиях происходит кристаллизация гелеобразных гидросиликатов кальция с образованием внешнего, а потом и внутреннего слоя гидросиликатных масс. Изменение в данный период pH среды или концентрации ионов в жидкой фазе влияет на состав и основность формирующихся гидратов, а также на количество закристаллизовавшегося гидроксида кальция в цементном камне. На этом этапе формируется структура цементного камня и образуется совокупность устойчивых связей, обеспечивающих его прочность [209].

Фазовый состав цементного камня, формирующийся в результате гидратации портландцемента, включает в себя гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроалюмоферриты, гидросульфалюминаты кальция, портландит, а также остатки непрореагировавших клинкерных минералов [174].

Гидросиликаты кальция (C-S-H-фаза) являются основными гидратными образованиями в цементном камне. Они формируются при гидратации клинкерных минералов алита C_3S и белита $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и представляют собой слабозакристаллизованные соединения переменного состава и различной основности (с различным отношением CaO/SiO_2), зависящей от концентрации

CaO в жидкой фазе. Следует учитывать, что основность гидросиликатов кальция зависит от множества факторов, таких как минералогический состав цемента, температура и время твердения, наличие добавок и их дозировка, водоцементное отношение и т.д.

Taylor H.F.W. условно разделил гидросиликаты кальция по отношению CaO/SiO_2 в их составе [152]. Гидросиликаты кальция с отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,5$ являются низкоосновными и обозначаются C-S-H (I). Под электронным микроскопом они обычно имеют форму тонких чешуек и деформированных пластинок толщиной 24-67 Å. Низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) отличаются повышенной прочностью более 1000 МПа. Они стабильны при изменении pH среды от 13 до 6,5 с концентрацией CaO в жидкой фазе не менее 0,03 г/л. Низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) формируются в условиях пониженной концентрации Ca^{2+} , например, при использовании кремнезёмсодержащих минеральных добавок, обладающих пуццолановыми свойствами и связывающих портландит. Структура цементного камня с гидросиликатами кальция C-S-H (I) отличается высокими прочностными свойствами, низкой проницаемостью и повышенной долговечностью [9; 28; 152].

Гидросиликаты кальция с отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1,5$ являются высокоосновными и обозначаются C-S-H (II). Под электронным микроскопом они обычно имеют форму волокон, мелких иглообразных кристаллов, образующих дендритоподобную структуру. Высокоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (II) формируются при гидратации C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в нормальных условиях. Высокоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (II) характеризуются пониженной прочностью и стабильностью чем C-S-H (I). При pH среды менее 11,5 они склонны к перекристаллизации [28; 152].

При гидратации портландцемента помимо C-S-H-фазы образуются кристаллы портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, имеющие вид гексагональных пластин и призм. Портландит является важной составляющей цементного камня и играет значительную роль в формировании его свойств. Исследованиями отмечено, что крупные кристаллы портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеют низкую прочность и могут легко

раскалываться по плоскостям спайности, что приводит к образованию неоднородной структуры цементного камня и снижению его водонепроницаемости. Известно, что гидроксид кальция незначительно растворим в воде, однако его растворимость увеличивается с понижением температуры. При попеременных циклах замораживания и оттаивания портландит может вымываться из цементного камня, увеличивая его пористость. Также вымывание портландита может привести к дестабилизации высокоосновных гидросиликатов кальция C-S-H (II), их перекристаллизации со снижением прочности и морозостойкости цементного камня в целом [95; 106].

Кроме фазового состава на свойства цементного камня оказывает влияние степень дисперсности гидратных фаз, а также характеристики пористости цементного камня [106; 162].

По степени дисперсности гидратные новообразования подразделяют на:

- 1) коллоидные (размером менее 100 Å) – тоберморитовый гель (C-S-H);
- 2) субмикрочастицы (размером от 100 до 1000 Å) – портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и различные фазы, содержащие Al^{3+} , Fe^{3+} и SO_4^{2-} ; (гидроалюминаты, гидроалюмоферриты, гидросульфалюминаты кальция);
- 3) макрочастицы (размером более 1000 Å) – портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [162].

Повышение содержания в цементном камне коллоидных фаз и снижение макрочастиц будет способствовать повышению однородности структуры цементного камня и снижению его пористости [53].

Характер пористости значительно влияет на физико-механические свойства цементного камня. Шейнин А. Е. к поровому пространству материалов предлагал относить все его несплошности, не занятые твердой фазой [162].

Поры цементного камня в зависимости от их размера условно разделяют на следующие группы [104; 162]:

- 1) гелевые или ультрамикрочастицы (размером менее 5 нм);
- 2) микрокапиллярные поры (размером от 5 до 100 нм);
- 3) капиллярные поры (размером от 100 до 1000 нм);

4) макрокапиллярные поры (размером более 1000 нм).

Для увеличения долговечности цементных систем необходимо стремиться к снижению капиллярной пористости цементного камня и повышению гелевой пористости, так как в гелевых порах вода благодаря действию молекулярных поверхностных сил не замерзает вплоть до -70 °С. Известно, что повышенная доля капиллярных пор в цементном камне ведет к снижению его морозостойкости из-за миграции по ним жидкой и газообразной фазы [62; 63; 154; 161].

На характер пористости цементного камня влияет ряд факторов, среди которых выделяют водоцементное отношение, условия твердения цементного камня, степень гидратации цемента, используемые модифицирующие добавки. Увеличение водоцементного отношения приводит к повышению общей и открытой капиллярной пористости цементного камня, а также увеличению радиуса капилляров, что негативно влияет на прочность, морозостойкость и водонепроницаемость цементного камня. Использование современных пластифицирующих добавок позволяет существенно снизить водоцементное отношение цементных систем при сохранении их заданной подвижности. Также добиться снижения капиллярной пористости цементного камня и улучшения его микроструктуры можно за счет использования высокодисперсных активных минеральных добавок [8; 56; 104].

Таким образом, получение бетонов с физико-механическими и эксплуатационными характеристиками может быть достигнуто путем направленного формирования структуры цементного камня, характеризующейся пониженной капиллярной пористостью и повышенным содержанием слабозакристаллизованных и аморфизированных низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H (I) [155].

Такой результат может быть достигнут только путём комплексного применения минеральных и пластифицирующих добавок, активно влияющих на реологические свойства бетонной смеси, структуру и фазовый состав цементного камня. Для обеспечения требуемых технологических свойств бетонных смесей, а также повышения прочности и снижения пористости цементного камня

целесообразно использовать современные пластифицирующие добавки, позволяющие снижать водопотребность бетонных смесей до 40 % при сохранении их подвижности. Для активизации процессов гидратации цемента, а также направленного формирования структуры цементного камня с повышенным содержанием низкоосновных гидросиликатов кальция целесообразно использовать высокодисперсные активные минеральные добавки [13; 27; 86].

Таким образом, использование комплексных органоминеральных добавок является перспективным направлением модифицирования цементных систем, позволяющим значительно улучшить физико-механические и эксплуатационные характеристики бетонов.

1.2 Модифицирование цементных систем активными минеральными добавками

Значительный прогресс в современной технологии бетона достигнут благодаря широкому внедрению в его производство различных высокоэффективных химических и минеральных добавок [10; 66; 131; 135; 144; 158].

Известно, что использование минеральных наполнителей в составе бетонных смесей является одним из приоритетных направлений снижения расхода цемента, улучшения их технологических и эксплуатационных характеристик [68; 83; 85; 120; 141].

Использование активных минеральных добавок способствует повышению прочности, плотности и коррозионной стойкости цементного камня. При введении активных минеральных добавок в бетонную смесь увеличивается концентрация дисперсных частиц в цементном тесте, что снижает расслоение бетонных смесей. В твердеющем бетоне увеличивается степень гидратации цемента в раннем возрасте. На поверхности минеральных добавок отлагаются

продукты гидратации цемента, а ее мельчайшие частички могут служить центрами кристаллизации [1; 3; 52; 54; 57; 69; 73; 75; 142; 145].

В качестве активных минеральных добавок применяют добавки различного происхождения: природные и техногенные. Природные добавки представляют собой измельченные вулканические и осадочные горные породы, диатомит, вулканический пепел, туф. К техногенным добавкам относятся отходы или попутные продукты различных производств, такие как: зола-унос, доменные гранулированные шлаки, микрокремнезём [70; 97; 99; 187; 204].

Микрокремнезём является одной из наиболее эффективных высокодисперсных минеральных добавок. Благодаря большой удельной поверхности и аморфной структуре микрокремнезём обладает высокой пуццолановой активностью и является эффективным микронаполнителем. Использование в качестве минеральной добавки микрокремнезёма является одним из перспективных направлений получения бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками [108; 168; 208; 227].

Микрокремнезём представляет собой пылевидный материал, состоящий из ультрадисперсных частиц сферической формы. Он образуется как попутный продукт в процессе газоочистки технологических печей при производстве кремнийсодержащих сплавов (металлического кремния, ферросилиция, силикомарганца, ферросиликохрома). Восстановление диоксида кремния до металлического кремния происходит при температурах около 2000 °С. Данный процесс сопровождается образованием газообразного SiO, который при охлаждении и контакте с воздухом окисляется до SiO₂ и конденсируется в виде частиц ультрадисперсного микрокремнезёма. Впоследствии полученный порошкообразный продукт улавливается рукавными фильтрами очистки печных газов металлургических заводов [14; 124; 136; 194].

В настоящее время в России ежегодно производится более 150 тыс. тонн микрокремнезёма, причем с каждым годом объём его производства увеличивается. Например, в 2015 году в России было произведено около 123 тыс. тонн микрокремнезёма, в 2017 году объём производства микрокремнезёма

составил 138 тыс. тонн, а в 2019 году этот показатель равнялся 151,3 тыс. тонн. Основными производителями микрокремнезёма в России являются крупнейшие заводы по производству ферросплавов АО «Кузнецкие ферросплавы» и АО «Челябинский электрометаллургический комбинат». Развитие рынка микрокремнезёма напрямую зависит от объёмов производства кремния и ферросилиция. Также на развитие рынка микрокремнезёма оказывает влияние государственное регулирование через программы по защите окружающей среды. По прогнозам на период до 2025 года будет наблюдаться положительная динамика по увеличению объёмов производства микрокремнезёма в России [137].

Основным компонентом микрокремнезёма является диоксид кремния (SiO_2) аморфной модификации. Содержание SiO_2 в микрокремнезёме обычно составляет 85...98 %. Однако существуют отходы ферросплавных производств с пониженным содержанием кремнезёма 65...75 %. С увеличением содержания аморфного SiO_2 эффективность микрокремнезёма как добавки в цементные системы значительно повышается. Средний размер частиц микрокремнезёма составляет 0,1...0,2 мкм, т.е. примерно в 100 раз мельче частиц цемента. Удельная площадь поверхности микрокремнезёма – 15000...25000 м²/кг, что значительно ниже удельной поверхности портландцемента, равной 300...400 м²/кг. Благодаря большой удельной поверхности и аморфной структуре микрокремнезём обладает высокой пуццолановой активностью и является эффективным микронаполнителем [14; 124; 136; 194].

Формирование структуры цементного камня в присутствии микрокремнезёма основано на микронаполняющем и пуццолановом эффектах.

Микронаполняющий эффект заключается в заполнении высокодисперсными частицами микрокремнезёма пустот между зёрнами цемента. Увеличение концентрации твердой фазы в цементном тесте приводит к улучшению структуры цементного камня и снижению его пористости. Кроме того, частицы микрокремнезёма могут выступать в качестве центров кристаллизации, увеличивая степень гидратации цемента в раннем возрасте и повышая плотность упаковки гидратных фаз [133; 165; 201; 222].

Пуццолановая активность микрокремнезёма проявляется в способности аморфного диоксида кремния SiO_2 вступать во взаимодействие с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющемся при гидратации цемента. В результате реакции образуются высокодисперсные низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) взамен кристаллов портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что приводит к значительному улучшению свойств цементного камня. Происходит повышение прочности цементного камня и уплотнение его структуры вследствие трансформации части капиллярных пор в гелевые, что приводит к снижению проницаемости цементного камня, повышению его стойкости к агрессивным средам и долговечности в целом [88; 133; 166; 200; 211].

Бетонные смеси с микрокремнезёмом, благодаря его высокой водоудерживающей способности, обладают повышенной тиксотропностью, вязкостью и стойкостью к расслоению [14; 125; 192; 194].

Однако применение микрокремнезёма, ввиду его высокой удельной поверхности, приводит к значительному увеличению водопотребности бетонных смесей. Считается, что 1 кг микрокремнезёма увеличивает водопотребность бетонной смеси на 1 л. Поэтому в условиях равноподвижности бетонных смесей использование микрокремнезёма дает незначительный прочностной эффект и является неэффективным. Для снижения водопотребности бетонных смесей и повышения эффективности микрокремнезёма требуется применение пластифицирующих добавок [14; 70; 132; 133].

Следует отметить неоднозначное влияние микрокремнезёма на подвижность цементного теста. Ультрадисперсные частицы микрокремнезёма образуют с более крупными частицами портландцемента пространственный трехмерный каркас с большим количеством коагуляционных контактов. Вследствие этого в значительной степени изменяются реологические характеристики цементного теста, повышается эффективная вязкость, возрастает пластическая прочность [88; 167]. Однако некоторые исследователи отмечают, что при определенной оптимальной дозировке микрокремнезём может приводить к снижению пластической вязкости, уменьшению водосодержания цементного

теста или повышению его подвижности. Объясняется это тем, что сферические частицы микрокремнезёма, заполняя пустоты между частицами цемента, снижают трение между ними, выполняя функцию «подшипников качения» («ball bearing effect»), а также замещая часть свободной воды затворения в межзерновом пространстве. Также отмечается, что влияние микрокремнезёма на реологические свойства цементного теста зависит от типа и содержания суперпластификатора [138; 213; 224].

Одним из проявлений пуццолановой активности микрокремнезёма является улучшение микроструктуры цементного камня и уплотнение контактной зоны цементного камня с заполнителем. Контактная зона цементного камня с заполнителем является слабым структурным элементом бетона из-за ее повышенной пористости и низкой прочности. Общая пористость контактной зоны в несколько раз превышает пористость цементного камня. В бетонах на границе раздела фаз образуются преимущественно кристаллы портландита и этtringита. Использование микрокремнезёма может значительно улучшить микроструктуру контактной зоны цементного камня с заполнителями. Снижение содержания портландита в результате пуццолановой реакции микрокремнезёма и рост гидросиликатов кальция приводит к снижению капиллярной пористости контактной зоны. Уплотнение контактной зоны приводит к улучшению сцепления цементного камня с заполнителем, что сказывается на повышении прочности и трещиностойкости бетонов, увеличении их морозостойкости и водонепроницаемости [178; 184; 191].

Кинетика твердения бетонов с добавкой микрокремнезёма характеризуется интенсивным нарастанием прочности в интервале от 7 до 20 суток, что связано с активным проявлением в данный период процессов пуццолановой реакции микрокремнезёма с портландитом с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция [14; 74; 87; 188; 194].

Многие исследователи отмечают, что дозировка микрокремнезёма оказывает значительное влияние на прочность бетонов. Установлено, что с увеличением дозировки микрокремнезёма прочность бетонов повышается до

определенного максимума, после которого прочность бетонов начинает снижаться. Исследования показывают, что оптимальное содержание микрокремнезёма для высокопрочных бетонов составляет около 15...20 % от массы цемента [70; 194].

Результаты исследований показывают, что в присутствии суперпластификаторов использование микрокремнезёма позволяет сократить расход цемента до 40 % без снижения прочности бетонов, причем с увеличением расхода цемента эффективность микрокремнезёма повышается [15; 70].

Влияние микрокремнезёма на морозостойкость бетонов также зависит от дозировки добавки. При дозировках микрокремнезёма до 10 % от массы цемента в большинстве случаев наблюдается увеличение морозостойкости бетонов. Однако повышение дозировки микрокремнезёма до 20...30 % приводит к снижению морозостойкости бетонов, даже при определенном повышении их прочности [70; 163].

Поэтому многие исследователи ограничивают дозировку микрокремнезёма в бетоне не более 10...15 % от массы цемента, что также объясняется необходимостью поддержания высокого рН среды бетона для предотвращения коррозии арматуры [14; 176; 194].

Таким образом, микрокремнезём является эффективной высокодисперсной пуццолановой минеральной добавкой, позволяющей направленно регулировать структуру и фазовый состав цементного камня. Для снижения водопотребности бетонных смесей с микрокремнезёмом требуется применение пластифицирующих добавок. Комплексное использование микрокремнезёма с эффективными суперпластификаторами позволит значительно повысить физико-механические и эксплуатационные характеристики бетонов [14; 72; 100; 134; 165].

1.3 Эффективность суперпластификаторов в составе модифицированных бетонов

Водоцементное отношение оказывает значительное влияние на физико-механические и эксплуатационные характеристики бетонов [8; 59; 173]. Для уменьшения водоцементного отношения бетонных смесей используют различные пластифицирующие и водоредуцирующие добавки [2; 22; 64; 103; 121; 129; 157; 181].

Основой пластифицирующих добавок являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые характеризуются поверхностной активностью по отношению к воде вследствие особенностей их строения. Молекулы ПАВ имеют полярную часть, представленную функциональными группами $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ и др., и неполярную, представленную алифатическими или ароматическими углеводородными радикалами. Вследствие адсорбции ПАВ существенно снижают поверхностное натяжение воды на границе раздела фаз, обеспечивая лучшее смачивание поверхности. При введении ПАВ в дисперсную систему происходит нейтрализация разноименных зарядов на ее поверхности, пептизация флоккул цемента и снижение вязкости цементного теста, в результате чего достигается эффект пластифицирования бетонной смеси [77; 174; 182].

Одними из первых пластифицирующих добавок, получивших наиболее широкое применение в производстве бетонных смесей, были лигносульфонаты. Лигносульфонаты известны с 30-х годов прошлого века. Будучи побочным продуктом целлюлозной промышленности лигносульфонаты имеют низкую цену. В качестве добавок лигносульфонаты оказывают многофункциональное действие на свойства цементных систем. Кроме пластифицирующего эффекта их применение способствует замедлению схватывания цементного теста и вовлечению воздуха, что благоприятно сказывается на морозостойкости бетона. Однако как пластифицирующие добавки для бетона, лигносульфонаты имеют низкую водоредуцирующую способность до 10 % при средней дозировке

примерно 0,1-0,3 % от массы цемента, что не позволяет с их использованием добиваться значительного улучшения реологических характеристик цементных систем [71; 78; 174; 182].

С 1970-х годов в качестве пластифицирующих добавок в бетонных смесях стали применяться суперпластификаторы на основе сульфированных нафталинформальдегидных и меламиноформальдегидных поликонденсатов. Данные добавки имеют линейную форму полимерной цепи и обладают водоредуцирующей способностью около 15-25 %. Рекомендуемая дозировка добавок составляет 0,4-0,8 % от массы цемента. Механизм действия данных суперпластификаторов основан на придании частицам цемента одноименных отрицательных зарядов, что вызывает электростатическое отталкивание и диспергацию цементных флокул. Однако адсорбционные слои полимера на поверхности клинкерных минералов могут значительно замедлять их гидратацию на ранних стадиях твердения цементных систем. Одним из наиболее известных отечественных суперпластификаторов на основе сульфированных нафталинформальдегидных поликонденсатов является суперпластификатор С-3. Использование суперпластификатора С-3 позволяет получать высокоподвижные бетонные смеси марки по удобоукладываемости П5 без снижения прочности бетонов. Однако данные суперпластификаторы не обеспечивают требуемый уровень подвижности бетонных смесей в течение длительного времени [4; 60; 77; 126; 156; 182].

Наибольшей эффективностью среди пластифицирующих добавок в цементных системах на данный момент обладают суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе, позволяющие снижать водопотребность бетонных смесей до 40 %. Поликарбоксилатные суперпластификаторы нашли распространение в нашей стране относительно недавно. В отличие от суперпластификаторов на основе нафталиновых и меламиновых сульфонов поликарбоксилатные суперпластификаторы имеют значительную водоредуцирующую и пластифицирующую способность, а также обеспечивают

получение высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонных смесей с высокой сохраняемостью реологических свойств [58; 65; 82; 174; 206].

Более сильное пластифицирующее и водоредуцирующее действие поликарбоксилатных суперпластификаторов объясняется их структурой. В отличие от полинафталинсульфонатов и полимеламинсульфонатов, имеющих линейную форму полимерной цепи, поликарбоксилаты характеризуются пространственным строением молекул с разветвленными боковыми цепями, что способствует более эффективной диспергации цементных флокул благодаря стерическому эффекту [102; 127; 151; 225].

Молекулы поликарбоксилатных суперпластификаторов имеют гребнеобразную структуру. Они состоят из гидрофильной анионной основной цепи с карбоксильными группами, к которой прикреплены гидрофобные неионные боковые цепи, выполненные из простых полиэфиров. Карбоксильные группы основной цепи, адсорбируясь на поверхности цемента, придают ей отрицательный заряд, тем самым обеспечивая электростатическое отталкивание. В то время как неионные боковые полиэфирные цепи не адсорбируются на частицах цемента, а направлены от них в водное пространство. Неадсорбирующиеся боковые цепи создают эффект стерического (пространственного) отталкивания частиц твердой фазы. Данный эффект суммируется с электростатическим, что усиливает диспергацию флокул цемента и пластифицирующий эффект данных суперпластификаторов [24; 84; 85; 157; 159; 182; 190; 206; 225].

Отличительной особенностью поликарбоксилатных суперпластификаторов является возможность конструирования различных видов их молекул. На эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов оказывают влияние такие структурные параметры, как длина основной цепи, ее химическая основа (акриловая, метакриловая, малеиновая и др.), длина и количество боковых цепей, количество анионных карбоксильных групп, общая плотность заряда полимера. За счет варьирования данных параметров могут быть получены совершенно разные молекулярные структуры полимеров и, как следствие, разные

характеристики суперпластификаторов. Это позволяет целенаправленно управлять свойствами полимеров и получать добавки с различными показателями водоредуцирования, сохраняемости подвижности и ранней прочности. Например, боковые цепи и заряд полимера влияют на показатели водоредуцирования, сохраняемость подвижности, зависящая от скорости абсорбции полимеров, определяется видом функциональных мономеров, а ранняя прочность – молекулярной структурой полимера в целом. Направленная оптимизация структуры поликарбоксилатных суперпластификаторов способствует снижению расхода добавок, повышению эффективности использования суперпластификаторов в зависимости от требований к бетонным смесям, а также уменьшению их чувствительности к минералогическому составу цемента и применяемым заполнителям [139; 143; 174; 180].

Стоит отметить, что поликарбоксилатные суперпластификаторы за счет высокой поверхностной энергии на границе раздела «жидкость-газ» способствуют вовлечению воздуха в бетонную смесь при перемешивании компонентов в процессе ее приготовления. Вовлекаемый воздух способствует повышению удобоукладываемости бетонной смеси, однако значительное его количество может снижать прочность и долговечность бетонов. Поэтому в состав большинства коммерческих поликарбоксилатных суперпластификаторов могут добавляться пеногасители. [159; 182].

Многими исследователями отмечается, что поликарбоксилатные суперпластификаторы проявляют различную чувствительность к минералогическому составу цемента [159; 185; 189; 198; 205; 214].

Взаимодействие поликарбоксилатных суперпластификаторов с цементом основано на их адсорбции на положительно заряженных поверхностях частиц цемента, а также отдельных гидратных фазах. Исследования адсорбции суперпластификаторов на фазах цементного клинкера показали, что суперпластификаторы преимущественно адсорбируются на алюминатной C_3A и ферритной C_4AF фазах, обладающих положительным дзета-потенциалом, в отличие от силикатных фаз C_3S и C_2S , имеющих отрицательный дзета-потенциал.

Среди гидратных фаз наибольшим положительным дзета-потенциалом обладает этtringит и в меньшей степени моносulfат. Следовательно, данные фазы адсорбируют на своей поверхности наибольшее количество суперпластификаторов. Начальный дзета-потенциал фазы C-S-H отрицателен, но по мере увеличения концентрации ионов Ca^{2+} в цементном растворе он становится положительным. При этом отмечается, что поликарбоксилатные суперпластификаторы адсорбируются на поверхности C-S-H фазы в 3-10 раз меньше, чем на поверхности этtringита. В свою очередь портландит имеет отрицательный дзета-потенциал и практически не адсорбирует добавки. Таким образом, увеличение количества алюминатной фазы C_3A в цементе может приводить к значительному снижению подвижности цементных смесей с поликарбоксилатными суперпластификаторами, а также к существенному повышению расхода добавок [21; 76; 147; 195; 199; 205; 226].

Также установлено, что на эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов могут влиять сульфаты, например сульфаты щелочей калия K_2SO_4 и натрия Na_2SO_4 . Выявлено, что сульфаты вызывают конкурентную адсорбцию поликарбоксилатных суперпластификаторов, в результате чего молекулы поликарбоксилата могут десорбироваться с поверхности цемента, что приводит к снижению их диспергирующей способности [186; 206].

Помимо минералогического состава цемента на диспергирующую способность поликарбоксилатных суперпластификаторов влияет качество заполнителей. Многими исследователями отмечается, что поликарбоксилатные суперпластификаторы сильно чувствительны к примесям глины, которые могут значительно снизить их эффективность с точки зрения удобоукладываемости бетонной смеси. Установлено, что из всех глинистых минералов наиболее вредным для поликарбоксилатов является монтмориллонит. Исследования показали, что поликарбоксилатные суперпластификаторы не только могут адсорбироваться на положительно заряженных поверхностях глины, но и химически интеркалировать в межслоевое пространство между отдельными алюмосиликатными слоями, образуя органоминеральные фазы, в результате чего

их боковые цепи из полиэтиленгликоля занимают межслоевое пространство, снижая диспергирующую способность поликарбоксилатов [148; 206].

Использование добавки микрокремнезёма также может влиять на реологическую эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов. Установлено, что в цементном растворе поверхностный заряд микрокремнезёма становится положительным за счет адсорбции ионов Ca^{2+} на отрицательно заряженных силанольных группах, присутствующих на поверхности микрокремнезёма. Таким образом, положительно заряженные частицы микрокремнезёма могут конкурировать с цементом за адсорбцию поликарбоксилатного суперпластификатора. Учитывая, что удельная площадь поверхности микрокремнезёма в десятки раз выше, чем у цемента, эффективное диспергирование именно частиц микрокремнезёма является одним из главных факторов получения высокоподвижных смесей [193; 207; 215].

Исследования показали, что для эффективного диспергирования микрокремнезёма требуются поликарбоксилаты, обладающие специальной молекулярной структурой полимеров, в то время как для цемента может использоваться более широкий спектр поликарбоксилатов. В частности, отмечено, что поликарбоксилаты на основе метакриловой кислоты в основном диспергируют цементные частицы, в то время как поликарбоксилаты на основе аллиловых эфиров лучше адсорбируются на частицах микрокремнезёма [193; 207; 215].

Таким образом, для получения высокоподвижных цементных смесей с микрокремнезёмом требуется применение комбинированных поликарбоксилатных суперпластификаторов с особой молекулярной структурой, эффективно диспергирующих как цементные частицы, так и частицы минеральных добавок.

1.4 Опыт применения самоуплотняющихся бетонов

Бетон на сегодняшний день остается одним из самых распространенных строительных материалов в мире. Прочность, долговечность, экономичность, экологическая безопасность, доступность сырьевых компонентов обеспечивают бетону высокую конкурентоспособность в строительной отрасли.

В последнее время в мировой строительной практике при возведении различных объектов все шире стали применяться самоуплотняющиеся бетоны. Самоуплотняющиеся бетонные смеси отличаются высокой подвижностью, благодаря которой они могут растекаться под действием собственного веса и заполнять густоармированные конструкции без уплотнения [18; 113; 177; 202].

Использование самоуплотняющихся бетонов позволяет избежать трудоёмких и энергозатратных операций укладки и уплотнения бетонной смеси, а также обеспечивает высокое качество поверхности конструкций после их распалубки. Кроме этого, к преимуществам самоуплотняющихся бетонов относят сокращение времени строительства и стоимости трудозатрат, снижение уровня шума, улучшение сцепления бетона с арматурой, а также контактной зоны цементного камня с заполнителем, уменьшение проницаемости бетона и повышение его долговечности [25; 112; 153; 160; 203].

Тенденция применения в мировой строительной практике бетонов с высокими эксплуатационными и технологическими характеристиками, в частности самоуплотняющихся бетонов, вызвана растущей необходимостью общества в уникальных и надежных инженерных сооружениях и конструкциях и основана на значительных достижениях строительной науки и технологии. Постепенное внедрение технологии самоуплотняющихся бетонов предоставляет новые возможности в капитальном строительстве и позволяет реализовать целый ряд уникальных проектов, в том числе строительство небоскрёбов, большепролетных мостов, морских платформ для добычи нефти, резервуаров для хранения газов и жидкостей, покрытий автомобильных дорог и аэродромов.

Применение самоуплотняющихся бетонов особенно эффективно в труднодоступных и густоармированных конструкциях, а также для изготовления конструкций сложной геометрической формы. Перспективным также является их использование для производства сборного железобетона, монолитных бесшовных полов, реставрации и усиления конструкций [89; 94; 116; 119; 128; 140; 175].

Концепция самоуплотняющихся бетонов была впервые разработана в Японии в 1988 году учёными Токийского университета Н. Okamura, К. Ozawa, М. Ouchi. Согласно данной концепции, большое влияние на подвижность бетонной смеси имеет расход крупного заполнителя, который повышает трение между её составляющими и увеличивает сопротивление текучести. В связи с этим, для достижения самоуплотняемости бетонных смесей требуется уменьшение расхода крупного заполнителя с соответствующим увеличением количества песка и растворной части. Так, содержание крупного заполнителя в бетонной смеси должно составлять 50 % от объёма твердых частиц, а расход песка должен равняться 40 % от объёма раствора. При этом высокая удобоукладываемость бетонной смеси может быть достигнута только при использовании суперпластификатора, обеспечивающего снижение отношения объёма воды к объёму тонкодисперсных компонентов до 0,9...1,0 [202; 203].

В отличие от обычных бетонных смесей качественные самоуплотняющиеся бетонные смеси должны обладать тремя ключевыми характеристиками [216]:

1) заполняющая способность (filling ability) – способность самоуплотняющейся бетонной смеси затекать в опалубку и полностью заполнять все пустоты в ней под действием собственного веса;

2) способность преодолевать препятствия (passing ability) – способность самоуплотняющейся бетонной смеси проходить через замкнутые пространства между стальными арматурными стержнями и вокруг них без расслоения или блокировки крупного заполнителя;

3) устойчивость к расслоению (segregation resistance) – способность самоуплотняющейся бетонной смеси оставаться однородной по составу без расслоения как при транспортировке, так и укладке, а также после неё.

В 2004 году Европейская проектная группа (SCC European Project Group), включающая пять организаций: BIBM, CEMBUREAU, ERMCO, EFCA, EFNARC, обобщила накопленный опыт применения самоуплотняющихся бетонов и разработала Европейское руководство по самоуплотняющемуся бетону (The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use), в котором была приведена основная информация о классификации, подбору состава, применяемых материалах, методах испытания, производству и укладке самоуплотняющихся бетонных смесей [220].

В соответствии с Европейским руководством по самоуплотняющемуся бетону различают следующие классы самоуплотняющихся бетонных смесей [220]:

- SF1-SF3 – классы по удобоукладываемости, определяемые диаметром расплыва стандартного конуса;

- VS1-VS2 – классы по вязкости, определяемые по времени T_{500} (времени, необходимому для расплыва стандартного конуса бетонной смеси до диаметра 500 мм);

- VF1-VF2 – классы по вязкости, определяемые временем протекания через V-образную воронку;

- PA1-PA2 – классы по способности бетонной смеси преодолевать препятствия, определяемые способностью преодолевать сопротивление арматурных стержней в L-образном ящике;

- SR1-SR2 – классы по устойчивости к расслаиванию, определяемые при испытании бетонной смеси на устойчивость к расслаиванию с использованием сита.

По назначению и области применения самоуплотняющихся бетонов принята следующая классификация самоуплотняющихся бетонных смесей (таблица 1.1) [143; 220].

Таблица 1.1 – Назначение и область применения самоуплотняющихся бетонных смесей в зависимости от их класса

Параметр самоуплотняющейся бетонной смеси	Класс, обозначение	Назначение и области применения самоуплотняющихся бетонов
Удобоукладываемость (Flowability, Slump-flow)	SF1 (расплыв конуса 550-650 мм)	Неармированные или низкоармированные бетонные конструкции – плиты перекрытий, трубопроводы, облицовки туннелей, фундаментов, сваи
	SF2 (расплыв конуса 660-750 мм)	Опоры, ростверки, балки пролетных строений, большинство обычных сооружений – колонны, стены
	SF3 (расплыв конуса 760-850 мм)	Подпорные стенки, вертикальные элементы, густоармированные конструкции сложных форм, торкретирование, конструкции с высокими требованиями к качеству поверхности
Вязкость (Viscosity)	VS1/VF1 (вязкость менее 8 секунд)	Густоармированные конструкции и изделия, к которым предъявляются высокие требования по качеству поверхности и не требующие дополнительной обработки
	VS2/VF2 (вязкость 9-25 секунд)	Конструкции и изделия с невысокими требованиями к качеству поверхности. Данная смесь имеет лучшую устойчивость к расслаиванию
Способность преодолевать препятствия (Passing ability)	PA1	Вертикальные сооружения, домостроение, конструкции, армированные с шагом от 80 до 100 мм
	PA2	Инженерные сооружения, армированные с шагом от 60 до 80 мм
Устойчивость к расслоению (Segregation resistance)	SR1 (расслаиваемость $\leq 20\%$)	Высотные элементы, за исключением тонких балок, вертикальные сооружения, армированные с шагом до 80 мм. Максимальное расстояние растекания смеси менее 5 метров
	SR2 (расслаиваемость $\leq 15\%$)	Стены и тонкостенные профили, армированные с шагом свыше 80 мм. Максимальное расстояние растекания смеси более 5 метров

Для приготовления самоуплотняющихся бетонных смесей обычно используются те же материалы, что и для производства традиционных бетонов. Отличается лишь соотношение основных компонентов бетонной смеси. Кроме этого, для получения самоуплотняющихся бетонных смесей необходимо использовать специальные высокодисперсные минеральные добавки и эффективные суперпластификаторы, придающие бетонным смесям требуемую текучесть, вязкость и сегрегационную устойчивость [109; 118; 150].

Согласно Европейскому руководству по самоуплотняющемуся бетону ориентировочный расход компонентов самоуплотняющихся бетонных смесей находится в следующих пределах [220]:

- содержание тонкодисперсных компонентов (цемент и минеральные добавки) – 380...600 кг/м³;
- объёмное содержание цементного теста (цемент, минеральные добавки, суперпластификатор и вода) – 300...380 л/м³;
- содержание воды – 150...210 кг/м³ (л/м³);
- содержание крупного заполнителя – 750...1000 кг/м³ или 27...36 % от объёма бетонной смеси (270...360 л/м³);
- содержание мелкого заполнителя – 48...55 % от общей массы крупного и мелкого заполнителей;
- отношение объёма воды к объёму тонкодисперсных компонентов (цемент и минеральные добавки) – 0,85...1,10.

В 2021 году был разработан российский национальный стандарт ГОСТ Р 59714-2021 «Смеси бетонные самоуплотняющиеся. Технические условия» [51; 91], соответствующий европейскому стандарту EN 206:2013+A2:2021 «Concrete – Specification, performance, production and conformity» в части требований к самоуплотняющимся бетонным смесям.

Согласно ГОСТ Р 59714-2021 [51] предъявляются следующие требования к соотношению компонентов самоуплотняющихся бетонных смесей:

- расход цемента должен находиться в диапазоне от 300 до 500 кг/м³;
- общее количество тонкодисперсных компонентов в составе бетона, включающих цемент, минеральные добавки (активные и инертные микрозаполнители) или органоминеральные модификаторы, должно находиться в диапазоне от 550 до 600 кг/м³. Количество тонкодисперсных компонентов может быть меньше вышеприведённых значений при использовании химических добавок – стабилизаторов;
- общий объём теста из тонкодисперсных компонентов (цемент + добавки + вода) в составе бетонной смеси должен составлять от 0,35 до 0,40 м³/м³;

– соотношение объёмов мелкого и крупного заполнителей должно находиться в диапазоне от 45:55 до 50:50 объёмных %. Соответственно доля песка в смеси заполнителей должна быть в диапазоне от 0,45 до 0,50;

– при использовании крупного заполнителя фракции до 20 мм соотношение фракций 5-10 мм и 10-20 мм должно находиться в диапазоне от 55:45 до 65:35 массовых %.

При проектировании составов самоуплотняющихся бетонных смесей нужно учитывать, чтобы объём цементного теста превышал объём пустот между зёрнами заполнителей для обеспечения необходимой раздвижки зёрен и снижения трения между ними. Для уменьшения расхода цементного теста и достижения наибольшей удобоукладываемости самоуплотняющейся бетонной смеси требуется, чтобы гранулометрический состав заполнителей обеспечивал максимальную плотность упаковки заполнителей, как самых дешёвых компонентов бетонной смеси. В таком случае пустоты между зёрнами заполнителей будут заполняться портландцементом и тонкодисперсными добавками, а вода будет играть роль смазки между твердыми компонентами бетонной смеси, увеличивая подвижность. Самоуплотняющиеся бетонные смеси, разработанные по методу плотной упаковки заполнителей (densified mixture design algorithm) отличается высокой текучестью, экономичностью и долговечностью [16; 80; 117; 196; 197; 216; 217; 219; 228].

Для уменьшения расхода цемента, а также для обеспечения высокой вязкости, снижения водоотделения и расслоения самоуплотняющихся бетонных смесей в их составе целесообразно использовать минеральные наполнители. В качестве таких добавок обычно используются известняковый порошок, зола-унос, доменный гранулированный шлак, микрокремнезём. Количество минеральных добавок в составе самоуплотняющихся бетонных смесей может достигать до 50 % от массы портландцемента [7; 79; 101; 123; 149; 183; 212].

Также высокая вязкость самоуплотняющихся бетонных смесей определяется их низким водоцементным отношением, которое достигается использованием высокоэффективных суперпластификаторов на

поликарбоксилатной основе. Однако при использовании в самоуплотняющихся бетонных смесях высокодисперсных минеральных наполнителей, в частности микрокремнезёма, реологическая эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов может снижаться. Поэтому при подборе составов самоуплотняющихся бетонных смесей необходимо учитывать вопросы совместимости поликарбоксилатных суперпластификаторов как с портландцементом, так и с высокодисперсными минеральными добавками. Большое внимание нужно уделять оценке сохраняемости подвижности самоуплотняющихся бетонных смесей, а также их устойчивости к расслоению с течением времени, что особенно важно при длительной транспортировке бетонных смесей на большие расстояния [17; 146; 180; 193; 206; 207; 215; 225].

Специфика составов самоуплотняющихся бетонных смесей предопределяет некоторые особенности физико-механических свойств затвердевших бетонов. По причине пониженного содержания крупного заполнителя и повышенного содержания вяжущего самоуплотняющиеся бетоны обладают чуть большей усадкой и чуть меньшим модулем упругости по сравнению с показателями бетонов одинакового класса, полученных по традиционной технологии [26; 55; 114; 115]. Однако повышенная удобоукладываемость самоуплотняющихся бетонных смесей при пониженном водоцементном отношении, а также комплексное использование высокоэффективных пластифицирующих и минеральных добавок позволяет получать бетоны повышенной прочностью, низкой проницаемостью и большей долговечностью [12; 81; 130; 179].

Таким образом, самоуплотняющиеся бетоны обладают комплексом свойств, позволяющим отнести их к классу высокофункциональных бетонов (high performance concretes) и рассматривать как инновационный материал в современном строительстве [20; 67; 90; 221].

Согласно статистическим данным в Японии около 50 % новых железобетонных конструкций изготавливается с использованием самоуплотняющихся бетонных смесей. В Европе по технологии

самоуплотняющихся бетонов изготавливается около 10 % железобетонных конструкций [96].

В России технология самоуплотняющихся бетонов широко не распространена. Средний годовой объём производства самоуплотняющихся бетонных смесей в нашей стране не превышает 50 тыс. м³ [160]. Тем не менее за последние 15 лет с использованием технологии самоуплотняющихся бетонов в России возведены такие объекты, как: высотные комплексы ММДЦ «Москва-Сити», «Лахта Центр», «Екатеринбург-Сити», стадионы «Лужники», «Екатеринбург-Арена», «Самара-Арена», конструкции Белоярской АЭС, мост на остров Русский во Владивостоке, Алабяно-Балтийский тоннель [89; 91; 96; 140; 160].

Стоит отметить, что высокая стоимость портландцемента и модифицирующих добавок, а также их повышенные дозировки приводят к значительному удорожанию самоуплотняющихся бетонных смесей [160; 197].

В связи с этим представляются важными исследования, направленные на разработку составов модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

1.5 Выводы по 1 главе

Проведённый анализ современного состояния технологии самоуплотняющихся бетонных смесей выявил необходимость совершенствования составов самоуплотняющихся бетонов для снижения расхода цемента и повышения их физико-механических и эксплуатационных характеристик.

На основании теоретических исследований выявлено, что наиболее рациональным способом получения самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, является их комплексное модифицирование пластифицирующими и минеральными добавками, активно влияющими на реологические свойства бетонной смеси, структуру и фазовый состав цементного камня. При этом однокомпонентные добавки не могут самостоятельно решить поставленную задачу.

Анализ закономерностей структурообразования цементных систем в присутствии активных минеральных и пластифицирующих добавок позволяет выдвинуть **гипотезу** о возможности получения высокопрочных и морозостойких бетонов из самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента за счет использования комплексной органоминеральной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и высокодисперсного микрокремнезёма.

Данная гипотеза основана на следующих положениях:

1. Использование поликарбоксилатного суперпластификатора позволит добиться самоуплотняемости бетонных смесей даже при низких значениях водоцементного отношения, а также обеспечит их длительную сохраняемость подвижности за счёт сильного стерического эффекта добавки. Однако его применение приведёт к замедлению процессов гидратации цемента и снижению ранней прочности цементного камня из-за адсорбции его молекул на клинкерных минералах и ингибирования их поверхностного растворения.

2. Использование высокодисперсного микрокремнезёма позволит компенсировать замедляющий эффект поликарбоксилатного суперпластификатора на рост ранней прочности цементного камня за счёт частичной адсорбции его молекул, блокирующих гидратацию цемента, на своей поверхности. Также частицы микрокремнезёма, заполняя пустоты в твердеющем цементном камне, будут выступать в качестве центров кристаллизации, что позволит увеличить степень гидратации цемента в раннем возрасте, а также значительно улучшить микроструктуру цементного камня и снизить его пористость.

3. На поздних стадиях твердения цементных систем использование комплексной добавки, за счёт высокой пуццолановой активности микрокремнезёма, должно привести к формированию более плотной и однородной структуры цементного камня с пониженным содержанием портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и повышенным содержанием аморфизированных низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H (I).

4. Также использование комплексной органоминеральной добавки должно привести к значительному снижению капиллярной пористости самоуплотняющихся бетонов за счёт уплотнения структуры контактной зоны цементного камня с заполнителем. При этом на границе раздела фаз должны преобладать низкоосновные гидросиликаты кальция вместо рыхлых кристаллов портландита, что в свою очередь приведёт к улучшению сцепления цементного камня с заполнителем, повышению прочности самоуплотняющихся бетонов, снижению их проницаемости и увеличению морозостойкости.

5. Направленное регулирование структуры самоуплотняющихся бетонов и фазового состава цементного камня с комплексной органоминеральной добавкой позволит сократить расход цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях при его замене тонкодисперсным минеральным порошком без значительного снижения прочности и морозостойкости бетонов, что в конечном итоге позволит добиться поставленной цели.

По результатам проведенного анализа состояния вопроса и на основе выдвинутой гипотезы сформулированы цель и задачи диссертационного исследования:

Цель исследования – разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение высокопрочных и морозостойких бетонов из самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента за счет использования комплексной органоминеральной добавки.

Задачи исследования:

1. Изучить закономерности формирования структуры и свойств самоуплотняющихся бетонов с активными минеральными добавками и суперпластификаторами.

2. Выявить наиболее эффективные и реологически совместимые компоненты комплексной органоминеральной добавки для получения самоуплотняющихся бетонов с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

3. Установить закономерности процессов гидратации портландцемента, формирования фазового состава, структуры и свойств цементного камня в присутствии компонентов комплексной органоминеральной добавки.

4. Получить регрессионные математические зависимости влияния компонентов комплексной органоминеральной добавки на структуру и физико-механические характеристики мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов и на их основе разработать наиболее рациональный состав комплексной добавки для самоуплотняющихся бетонов.

5. Разработать рациональные составы самоуплотняющихся бетонных смесей с комплексной органоминеральной добавкой и изучить физико-механические и эксплуатационные характеристики бетонов на их основе.

6. Определить экономическую эффективность применения комплексной органоминеральной добавки в составе самоуплотняющихся бетонных смесей и провести апробацию разработанных составов в производственных условиях.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исходные материалы и их свойства

2.1.1 Портландцемент

В экспериментальных исследованиях при изготовлении цементного камня и самоуплотняющихся бетонов в качестве вяжущего материала применялся портландцемент ЦЕМ I 52,5Н по ГОСТ 31108-2020 [42] производства ООО «Аккерманн цемент» (ранее ООО «Южно-уральская Горно-перерабатывающая Компания») (Оренбургская область, г. Новотроицк).

Химико-минералогический состав клинкера приведён в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химико-минералогический состав клинкера

Показатель	Единица измерения	Значение	Требования по ГОСТ 31108-2020 [42]
Содержание трехкальциевого силиката ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)	%	62,1	–
Содержание двухкальциевого силиката ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)	%	15,8	–
Содержание трехкальциевого алюмината ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)	%	5,0	–
Содержание четырехкальциевого алюмоферрита ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)	%	13,2	–
Сумма трехкальциевого силиката и двухкальциевого силиката	%	77,9	Не менее 67
Массовая доля оксида кальция (CaO)	%	64,35	–
Массовая доля оксида алюминия (Al_2O_3)	%	4,57	–
Массовая доля оксида железа (III) (Fe_2O_3)	%	4,45	–
Массовая доля оксида кремния (SiO_2)	%	20,91	–
Массовая доля оксида магния (MgO)	%	3,48	Не более 5
Массовая доля свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св}}$)	%	0,84	–
Массовое отношение оксида кальция к оксиду кремния	%	3,1	Не менее 2
Массовая доля оксида серы VI (SO_3)	%	3,13	Не более 4

Массовая доля хлор-иона (Сl ⁻)	%	0,026	Не более 0,1
Массовая доля щелочных оксидов (в пересчете на Na ₂ O)	%	0,51	–
Массовая доля нерастворимого остатка	%	0,19	Не более 5
Потери массы при прокаливании	%	0,97	Не более 5

Основные физико-механические характеристики портландцемента представлены в таблице 2.2. Контроль качества цемента проводился по методике ГОСТ 30744-2001 [39].

Таблица 2.2 – Физико-механические свойства портландцемента

Показатель	Единица измерения	Значение	Требования по ГОСТ 31108-2020
Тонкость помола (по остатку на сите 008)	%	0,3	–
Тонкость помола (по удельной поверхности)	м ² /кг	400	–
Нормальная плотность цементного теста	%	28,5	–
Начало схватывания	мин	120	Не менее 45 мин
Конец схватывания	мин	150	–
Предел прочности при сжатии в возрасте 2 суток	МПа	27,9	Не менее 20
Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток	МПа	55,9	Не менее 52,5
Предел прочности при сжатии после пропаривания	МПа	45,1	–
Группа по эффективности пропаривания	–	1	–
Равномерность изменения объёма	мм	0,5	Не более 10

2.1.2 Мелкий заполнитель

В качестве мелкого заполнителя при изготовлении экспериментальных образцов использовался природный кварцевый песок Студёнковского месторождения Республики Марий Эл. Основные свойства песка приведены в таблице 2.3 и 2.4. Свойства песка определялись по методике ГОСТ 8735-88 [46].

Таблица 2.3 – Гранулометрический состав песка

№ п/п	Остаток на ситах	Размер сит, мм						
		5,0	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	< 0,16
1	частные, %	0	1,2	2,7	20,4	40,4	32,1	3,2
2	полные, %	0	1,2	3,9	24,3	64,7	96,8	100

Таблица 2.4 – Свойства песка

Показатель	Значение	Требования ГОСТ 8736-2014 [47]	Соответствие требованиям ГОСТ 8736-2014
Насыпная плотность, г/см ³	1,51	–	–
Истинная плотность, г/см ³	2,65	–	–
Пустотность, %	43	–	–
Полные остатки на ситах, %:			
< 0,16 мм	100	–	Соответствует мелкому песку
0,16 мм	96,8	–	
0,315 мм	64,7	–	
0,63 мм	24,3	Свыше 10 до 30 %	
1,25 мм	3,9	–	
2,5 мм	1,2	–	
Содержание зёрен > 10 мм, %	0	Не более 0,5%	Соответствует I классу
Содержание зёрен > 5 мм, %	0	Не более 5%	
Содержание зёрен < 0,16 мм, %	3,2	Не более 10%	
Модуль крупности	1,9	1,5-2,0	Соответствует мелкому песку
Содержание глинистых и пылеватых частиц, %	1,8	Не более 3	Соответствует I классу
Содержание глины в комках, %	0	Не более 0,35	Соответствует I классу

2.1.3 Крупный заполнитель

В качестве крупного заполнителя при изготовлении бетонов применялся щебень из плотных горных пород фракции 5-20 мм Северо-Западного карьера Волковского месторождения Свердловской области. Основные характеристики щебня представлены в таблице 2.5 и 2.6. Свойства щебня определялись по методике ГОСТ 8269.0-97 [45].

Таблица 2.5 – Гранулометрический состав щебня

№ п/п	Остаток на ситах	Размер сит, мм				
		40	20	10	5	<5
1	частные, %	0	2,1	58,7	34,3	4,9
2	полные, %	0	2,1	60,8	95,1	100

Таблица 2.6 – Свойства щебня

Показатель	Значение	Требования ГОСТ 8267-93 [44]	Соответствие требованиям ГОСТ 8267-93
Насыпная плотность, г/см ³	1,56	–	–
Истинная плотность, г/см ³	3,0	–	–
Пустотность, %	48		
Полные остатки на ситах, %:			
5 мм	95,1	90-100	Соответствует
10 мм	60,8	30-80	
20 мм	2,1	< 10	
40 мм	0	–	
Проход через сито 5 мм, %	4,9	–	–
Остаток на сите 2,5 мм после испытания на дробимость, %	6,0	до 12 включ.	Соответствует марке по дробимости 1400
Содержание пылеватых частиц, %	0,3	2	Соответствует

2.1.4 Минеральные добавки

В качестве активных минеральных добавок в работе использовался микрокремнезём конденсированный неуплотненный МК-85 производства ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) и АО «Челябинский электрометаллургический комбинат» (ЧЭМК), а также микрокремнезём уплотненный МКУ-85 производства АО «Челябинский электрометаллургический комбинат» (ЧЭМК) и ОСП «Юргинский ферросплавный завод» АО «Кузнецкие ферросплавы» (ЮФЗ).

Основные физико-химические показатели микрокремнезёма согласно ГОСТ Р 58894-2020 [50] представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Физико-химические показатели микрокремнезёма

Наименование показателя	Нормативное значение показателя качества для марок микрокремнезёма	
	неуплотненного МК-85	уплотненного МКУ-85
Внешний вид	Ультрадисперсный порошкообразный материал серого цвета	Крупнодисперсный порошкообразный материал серого цвета
Массовая доля влаги, %, не более	3	5
Массовая доля оксида кремния SiO ₂ , %, не менее	85	85
Массовая доля потерь при прокаливании (п. п. п.), %, не более	3	3
Массовая доля свободных щелочей (в пересчете на Na ₂ O), %, не более	2	2
Массовая доля оксида кальция СаО, %, не более	3	3
Массовая доля оксида серы SO ₃ , %, не более	2	2
Удельная поверхность, м ² /кг, не менее	12000	12000
Насыпная плотность, кг/м ³	150-399	400-600
Индекс эффективности К _{МК} , %; не менее	105	105
Степень пуццоланической активности, мг/г МК, не менее	95	95

В качестве инертной минеральной добавки для снижения расхода цемента в составе самоуплотняющихся бетонных смесей использовался минеральный порошок неактивированный марки МП-2 ГОСТ 32761-2014 [43] из карбонатных горных пород (известняк, доломит) производства ООО «Ронгинский карьер» (Республика Марий Эл, пгт. Советский) с удельной поверхностью 300 м²/кг. Основные свойства минерального порошка приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Свойства минерального порошка

Показатель	Единица измерения	Значение	Требования по ГОСТ 32761-2014
Средняя плотность	г/см ³	1,82	–
Истинная плотность	г/см ³	2,68	–
Пористость	%	32	не более 35
Зерновой состав: - мельче 2 мм; - мельче 0,125 мм; - мельче 0,063 мм.	%	100 94,3 83,9	не менее 100 не менее 85 не менее 70

2.1.5 Пластифицирующие добавки

В качестве пластифицирующих добавок применялись современные суперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров компании Sika (Московская область, г. Лобня): ViscoCrete 25 HE-C, ViscoCrete 24 HE, ViscoCrete 20 HE, ViscoCrete 25 RU, ViscoCrete 5 New, ViscoCrete 5200-C. Данные химические добавки представляет собой водные растворы модифицированных поликарбоксилатных эфиров с различной молекулярной структурой полимеров и обладают различными показателями водоредуцирования, сохраняемости подвижности и ранней прочности.

Основные технические характеристики суперпластификаторов на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Технические характеристики суперпластификаторов

Суперпластификатор	Внешний вид	Плотность при 20°C, г/см ³	Водородный показатель, pH	Рекомендуемая дозировка, % от массы цемента
ViscoCrete 25 HE-C	Жидкость желтоватого цвета	1,08 – 1,09	4,0 – 6,0	0,3 – 2,0
ViscoCrete 24 HE	Жидкость светло-коричневого цвета	1,075 – 1,095	4,0 – 6,0	0,3 – 2,0
ViscoCrete 20 HE	Жидкость светло-жёлтого цвета	1,07 – 1,09	4,0 – 6,0	0,3 – 2,0
ViscoCrete 25 RU	Жидкость светло-жёлтого цвета	1,07 – 1,085	4,0 – 6,0	0,3 – 1,6
ViscoCrete 5 New	Бесцветная жидкость	1,07 – 1,09	4,0 – 6,0	0,3 – 1,6
ViscoCrete 5200-C	Жидкость желтоватого цвета	1,05 – 1,07	4,0 – 6,0	0,5 – 2,0

2.1.6 Органоминеральный модификатор

Для сравнения свойств самоуплотняющихся бетонов с комплексной добавкой на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма применялся органоминеральный модификатор МБ 10-01 ТУ

5743-073-46854090-98 поставщика ООО «СтройТехноХим» (г. Балашиха). Данный органоминеральный модификатор МБ представляет собой порошкообразный продукт с насыпной плотностью 800 кг/м^3 . Минеральная часть модификатора (90 %) представлена конденсированным микрокремнезёмом, а органическая часть (10 %) содержит суперпластификатор на основе сульфированных нафталинформальдегидных поликонденсатов.

2.1.7 Вода

Для приготовления цементного теста, растворных и бетонных смесей использовалась водопроводная вода, соответствующая требованиям ГОСТ 23732-2011 [35].

2.2 Методы исследования

2.2.1 Исследование физико-механических свойств цементного камня и бетона

Нормальная плотность цементного теста и сроки схватывания цементного теста нормальной плотности определялись на приборе Вика по методике ГОСТ 30744-2001 [39].

Средняя плотность цементного камня определялась на образцах-кубиках размером $20 \times 20 \times 20$ мм, цементно-песчаного раствора – на балочках размером $40 \times 40 \times 160$ мм и бетона – на кубах размером $100 \times 100 \times 100$ мм, высушенных до постоянной массы при температуре $105 \text{ }^\circ\text{C}$ по ГОСТ 12730.1-2020 [32].

Предел прочности при сжатии цементного камня определялся на образцах-кубиках размером $20 \times 20 \times 20$ мм, цементно-песчаного раствора – на образцах-балочках размером $40 \times 40 \times 160$ мм по ГОСТ 310.4-81 [41]. Предел прочности при

сжатии бетонных образцов определялся на образцах-кубах размером 100x100x100 мм по методике ГОСТ 10180-2012 [30].

Подбор составов самоуплотняющихся бетонных смесей осуществлялся по ГОСТ 27006-2019 [37] с учетом требований к соотношению компонентов самоуплотняющихся бетонных смесей ГОСТ Р 59714-2021 [51] и Европейских рекомендаций по самоуплотняющемуся бетону (The European Guidelines for Self Compacting Concrete) [220].

Для оценки подвижности и текучести самоуплотняющихся бетонных смесей определялся их расплыв из стандартного конуса по ГОСТ Р 58002-2017/EN 12350-8:2010 [49]. Вязкость самоуплотняющихся бетонных смесей определялась по времени расплыва бетонных смесей до диаметра 500 мм (T_{500}) [49]. Из бетонных смесей изготавливались образцы-кубы размером 100×100×100 мм. В возрасте 1, 2 и 28 суток твердения в нормальных условиях образцы подвергались механическим испытаниям. Прочность образцов определялась в соответствии с ГОСТ 10180-2012 [30], плотность – по ГОСТ 12730.1-2020 [32], водопоглощение – по ГОСТ 12730.3-2020 [33], пористость – по ГОСТ 12730.4-2020 [34].

Исследование сохраняемости подвижности самоуплотняющихся бетонных смесей проводилось при комнатной температуре 23 ± 2 °С в соответствии с ГОСТ 10181-2014 [31] и ГОСТ 30459-2008 [38]. Подвижность оценивалась по диаметру расплыва бетонной смеси из стандартного конуса. Первое определение подвижности проводилось непосредственно после окончания перемешивания бетонных смесей, последующие – через каждые 60 минут с момента их приготовления. Каждое определение подвижности смесей проводилось на новой пробе бетонной смеси. При этом перед испытанием каждая проба бетонной смеси повторно перемешивалась.

Морозостойкость тяжелого бетона определялась в соответствии с ГОСТ 10060-2012 [29]. Исследования выполнялись на образцах-кубах размерами 100x100x100 мм, выдержанных в камере нормально-влажностных условий в течение 28 суток.

2.2.2 Рентгенофазовый анализ

Для выявления характера изменений фазового состава при гидратации и структурообразовании цементных систем с комплексной органоминеральной добавкой выполнялся рентгенофазовый анализ цементного камня.

Рентгенофазовый анализ цементного камня проводился методом порошка на отражение в геометрии Брэгга-Брентано, на аппаратурно-программном комплексе на базе дифрактометра Bruker D2 Phaser, с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения (30 kV, 10 mA) с длиной волны $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ в режиме шагового сканирования. Препарат готовился путем доистирания и помещения пудры исследуемого материала в кювету; во время съемки препарат вращался в собственной плоскости со скоростью 60 об/мин. Дифрактограммы снимались с шагом сканирования $0,02^\circ$, скоростью – 1 град/мин, интервал съемки $3\text{-}65^\circ 2\theta$.

2.2.3 Электронно-микроскопический анализ

Исследования микроструктуры цементного камня и контактной зоны цементного камня и заполнителей в самоуплотняющихся бетонах проводились на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss). Съемка морфологии поверхности проводилась в режиме детектирования отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кэВ. Микроскоп оснащен энергодисперсионным спектрометром Aztec X-Max (Oxford Instruments) с разрешением спектрометра 127 эВ. Элементный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 9 мм.

При подготовке образцов цементного камня производился их скол на указанном участке. Зафиксированные на держатель образцы помещались в камеру вакуумной установки Quorum Q 150T ES (Quorum Technologies) для нанесения проводящего слоя методом катодного распыления Au толщиной 15 нм.

2.3 Математическое планирование и статистическая обработка экспериментальных данных

Результаты экспериментальных исследований подвергались статистической обработке с вычислением среднеарифметических значений результатов испытаний \bar{Y} , среднеквадратичного отклонения S , коэффициента вариации V и нижней и верхней границы 95 % доверительного интервала.

$$\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i \quad (2.2)$$

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (2.3)$$

$$V = \frac{\bar{S}}{\bar{Y}} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

$$P \left(\bar{Y} - \frac{t \cdot \bar{S}}{\sqrt{n}} \leq Y \leq \bar{Y} + \frac{t \cdot \bar{S}}{\sqrt{n}} \right) = \alpha, \quad (2.5)$$

где Y_i – численное значение случайной величины, полученное в i -ом опыте

n – количество опытов в одной точке

t – критерий Стьюдента.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных представлены в Приложении А.

При определении наиболее эффективного состава комплексной органоминеральной добавки и изучения ее влияния на формирование структуры и свойства мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов применялся математический метод планирования эксперимента.

В планировании эксперимента применяли двухфакторный план, позволяющие получать регрессионные уравнения в виде полинома второй степени [98]:

$$Y(X_1, X_2) = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2, \quad (2.6)$$

где b_i – коэффициенты; X_1, X_2 – факторы эксперимента.

Обработка результатов проведенных экспериментов включала:

1. Проверку гипотезы об однородности дисперсий по критерию Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2}, \quad (2.7)$$

где S_i^2 – дисперсия, определяемая по формуле:

$$S_i^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (2.8)$$

$S_{i\max}^2$ – наибольшая из дисперсий в строчках плана.

Рассчитанную по формуле (2.6) величину $G_{\text{расч}}$ сравнивали с табличным значением $G_{\text{табл}}$. Ряд дисперсий считается однородным, если:

$$G_{\text{расч}} \leq G_{\text{табл}}, \quad (2.9)$$

где $G_{\text{табл}}$ – табличное значение критерия Кохрена, принимаемое в зависимости от уровня значимости α , числа степеней свободы $f = n - 1$ и числа опытов N .

2. Расчет коэффициентов регрессионного уравнения.

3. Проверку значимости коэффициентов уравнения регрессии по критерию согласия Стьюдента:

$$\Delta b_i = t \cdot S_{\{b_i\}}, \quad (2.10)$$

где t – критерий Стьюдента для отобранного уровня значимости;

$S_{\{b_i\}}$ – дисперсия оценок коэффициентов, рассчитываемая по формуле:

$$S_{\{b_i\}} = P_i \cdot S_3 \quad (2.11)$$

где S_3 – ошибка эксперимента:

$$S_3 = \sqrt{S_{\{\bar{Y}\}}^2} \quad (2.12)$$

$$S_{\{\bar{Y}\}}^2 = \sum_{i=1}^N S_i^2 / (N \cdot n) \quad (2.13)$$

Полученные значения коэффициентов регрессии сравнивали с доверительным интервалом Δb_i . Коэффициент модели значим при данной доверительной вероятности, если выполняется условие:

$$|b_i| > \Delta b_i \quad (2.14)$$

4. Проверку гипотезы адекватности полиномиальной модели экспериментальным данным по критерию Фишера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{\bar{Y}\}}^2}, \quad (2.15)$$

где $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности, которая равна:

$$S_{\text{ад}}^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 / f_1 \quad (2.16)$$

где f_1 – число степеней свободы, равное разнице между количеством строк матрицы N и количеством значимых коэффициентов регрессии l .

\hat{Y}_i – расчетное значение

Расчетное значение коэффициента Фишера сравнивали с табличным значением критерия $F_{\text{табл}}$.

Полученное регрессионное уравнение считалось адекватным, если расчетное значение критерия не превышает критического, взятого из таблиц:

$$F_{\text{расч}} \leq F_{\text{табл}} \quad (2.17)$$

5. Построение изолиний поверхностей отклика.

2.4 Выводы по 2 главе

1. Для выполнения экспериментальных исследований в качестве исходных компонентов цементных паст и бетонных смесей приняты: портландцемент ЦЕМ I 52,5Н производства ООО «Аккерманн цемент» (ранее ООО «Южно-уральская Горно-перерабатывающая Компания»); заполнители: природный кварцевый песок с модулем крупности 1,9, щебень из плотных горных пород фракции 5-20 мм; минеральные добавки: микрокремнезём конденсированный марок МК-85 и МКУ-85 производства ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», АО «Челябинский электрометаллургический комбинат», ОСП «Юргинский ферросплавный завод» АО «Кузнецкие ферросплавы», минеральный порошок неактивированный марки МП-2 из карбонатных горных пород производства ООО «Ронгинский карьер»; химические добавки: суперпластификаторы на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров компании Sika: ViscoCrete 25 HE-C, ViscoCrete 24 HE, ViscoCrete 20 HE, ViscoCrete 25 RU, ViscoCrete 5 New, ViscoCrete 5200-C, ViscoCrete 5-600 SK.

2. Экспериментальные исследования выполнены с использованием стандартных методов изучения и определения свойств материалов, изложенных в ГОСТ.

3. Для определения наиболее эффективного состава комплексной органоминеральной добавки использовались математические методы планирования эксперимента. Для получения достоверных данных осуществлялась статистическая обработка результатов экспериментальных исследований.

ГЛАВА 3 ВЫБОР КОМПОНЕНТОВ КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В данной главе выявлены наиболее эффективные и реологически совместимые компоненты комплексной органоминеральной добавки для самоуплотняющихся бетонов и установлены закономерности их комплексного влияния на процессы гидратации цемента, формирование фазового состава, структуру и свойства цементного камня. Для выбора компонентов комплексной органоминеральной добавки исследованы добавки микрокремнезёма различных отечественных заводов ферросплавного производства, а также современные суперпластификаторы на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров с различной молекулярной структурой полимеров.

3.1 Выбор активной минеральной добавки

Микрокремнезём является одной из наиболее распространенных минеральных добавок для производства бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками. Благодаря своей высокой дисперсности и аморфному состоянию микрокремнезём обладает большой пуццолановой активностью и является эффективным микронаполнителем.

Однако известно, что физико-химические свойства и эффективность микрокремнезёма различных ферросплавных производств могут значительно отличаться в зависимости от вида и качества выплавляемых сплавов.

Целью исследования данного являлось определение степени пуццолановой активности микрокремнезёмов различных заводов ферросплавного производства и выявление наиболее эффективной добавки для повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик бетонов.

В качестве добавок в работе использовался микрокремнезём конденсированный неуплотненный МК-85 производства ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) и АО «Челябинский электрометаллургический комбинат» (ЧЭМК), а также микрокремнезём уплотненный МКУ-85 производства АО «Челябинский электрометаллургический комбинат» (ЧЭМК) и ОСП «Юргинский ферросплавный завод» АО «Кузнецкие ферросплавы» (ЮФЗ).

Внешний вид используемого микрокремнезёма показан на рисунке 3.1.

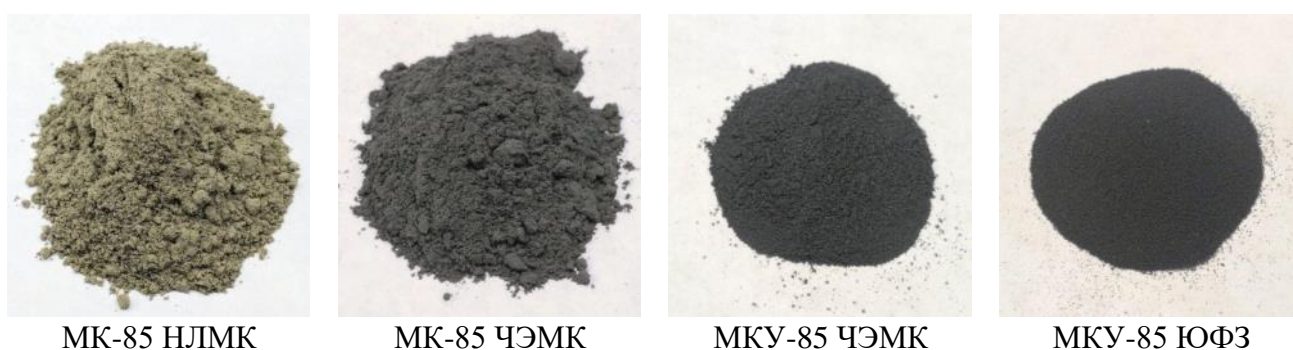


Рисунок 3.1 – Внешний вид микрокремнезёма

3.1.1 Определение пуццолановой активности микрокремнезёма

Одним из главных критериев выбора микрокремнезёма для повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик бетонов является его пуццолановая активность. Она представляет собой способность аморфного диоксида кремния вступать во взаимодействие с продуктом гидратации цемента – гидроксидом кальция с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция.

Известно, что накопление гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне снижает его морозостойкость и водонепроницаемость. Гидроксид кальция интенсивно выщелачивается, увеличивая пористость цементного камня. Формирование структуры цементного камня из низкоосновных гидросиликатов

кальция с пониженным содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может привести к значительному увеличению его прочности и долговечности.

Пуццолановая активность микрокремнезёма определялась по ускоренной методике ГОСТ Р 56593-2015 [48]. Она характеризуется количеством поглощенного СаО одним граммом добавки из насыщенного раствора гидроксида кальция при нагревании.

Количество СаО, поглощенное минеральной добавкой из насыщенного раствора гидроксида кальция, рассчитывалось с учетом дифференциальной поправки на изменение растворимости гидроксида кальция при изменении температуры по формуле:

$$CaO = 2,8 \cdot 2 \cdot \frac{V_0(V_2 - V_1)}{V_2 \cdot m}, \quad (3.1)$$

где 2,8 – титр 0,1 моль/л раствора соляной кислоты по СаО, мг/мл;

V_0 – объём соляной кислоты, израсходованный на титрование 50 мл насыщенного раствора гидроксида кальция без АМД при температуре 20 °С, мл;

V_1 – объём соляной кислоты, израсходованный на титрование 50 мл анализируемого раствора с микрокремнезёмом при температуре 85-90 °С, мл;

V_2 – объём соляной кислоты, израсходованный на титрование 50 мл насыщенного раствора гидроксида кальция без АМД при температуре 85-90 °С, мл.

$m = 0,1$ – масса навески микрокремнезёма, г.

Результаты определения пуццолановой активности микрокремнезёма по поглощению СаО представлены в таблице 3.1 и рисунке 3.2.

Таблица 3.1 – Активность микрокремнезёма по поглощению СаО

№	Микрокремнезём	V_0 , мл	V_2 , мл	V_1 , мл	Пуццолановая активность по поглощению СаО, мг/г
1	МК-85 НЛМК	20,5	16,7	6,6	694
2	МК-85 ЧЭМК			7,7	619
3	МКУ-85 ЧЭМК			13,8	199
4	МКУ-85 ЮФЗ			15,2	103

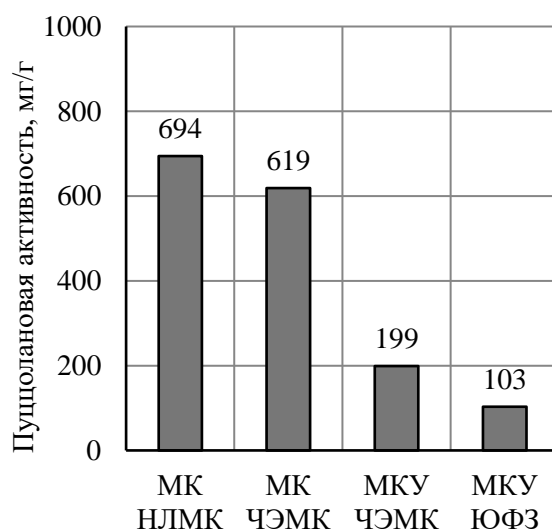


Рисунок 3.2 – Пуццолановая активность микрокремнезёмов различных заводов ферросплавного производства

По результатам исследования установлено, что наибольшей пуццолановой активностью обладает неуплотненный микрокремнезём МК-85 НЛМК, способный связать до 700 мг СаО на один грамм добавки из насыщенного раствора гидроксида кальция по ускоренной методике ГОСТ Р 56593-2015.

Использование в бетонах уплотненных микрокремнезёмов МКУ-85 ЧЭМК и МКУ-85 ЮФЗ менее эффективно из-за их низкой пуццолановой активности.

3.1.2 Определение индекса эффективности микрокремнезёма

Для уточнения полученных результатов определен индекс эффективности микрокремнезёмов. Индекс эффективности микрокремнезёма определялся путем сравнения прочностей на сжатие образцов, изготовленных из мелкозернистых бетонных смесей контрольного и основного составов по методике ГОСТ Р 58894-2020 [50].

Контрольные образцы изготавливались из стандартного цементно-песчаного раствора, состоящего из цемента и полифракционного песка при соотношении Ц:П = 1:3 по массе, а основные образцы – с замещением 10% массы

цемента микрокремнезёмом (соотношение Ц:МК:П = 0,9:0,1:3) при постоянном водовяжущем отношении В/Вяж=0,5. Изготовление и испытание образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 30744-2001 [39].

Результаты испытания образцов мелкозернистых бетонов на прочность при сжатии в возрасте 2 и 28 суток приведены на рисунке 3.3.

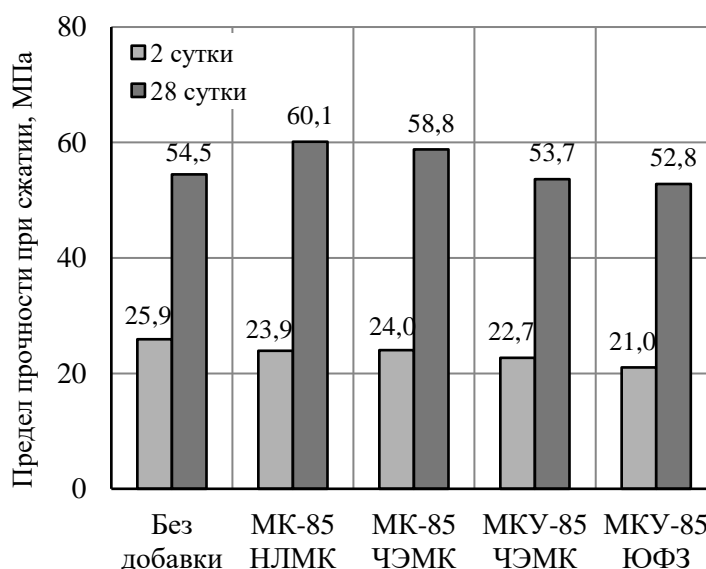


Рисунок 3.3 – Влияние микрокремнезёмов на прочность при сжатии мелкозернистых бетонов в возрасте 2 и 28 суток

Установлено, что замена цемента микрокремнезёмом на ранних сроках твердения приводит к снижению прочности мелкозернистых бетонов на 7-19 %. Однако в возрасте 28 суток применение добавок МК-85 НЛМК и МК-85 ЧЭМК, обладающих высокой пуццолановой активностью (рисунок 3.2), приводит к повышению прочности мелкозернистых бетонов на 8-10 %. Использование добавок МКУ-85 ЧЭМК и МКУ-85 ЮФЗ в возрасте 28 суток не приводит к увеличению прочности мелкозернистых бетонов, что связано с их низкой пуццолановой активностью.

На рисунке 3.4 показан индекс эффективности микрокремнезёмов, определенный по формуле:

$$K_{\text{МК}} = \frac{R_2}{R_1} \cdot 100, \quad (3.2)$$

где R_1 и R_2 – прочность на сжатие образцов контрольного и основного составов соответственно, МПа.

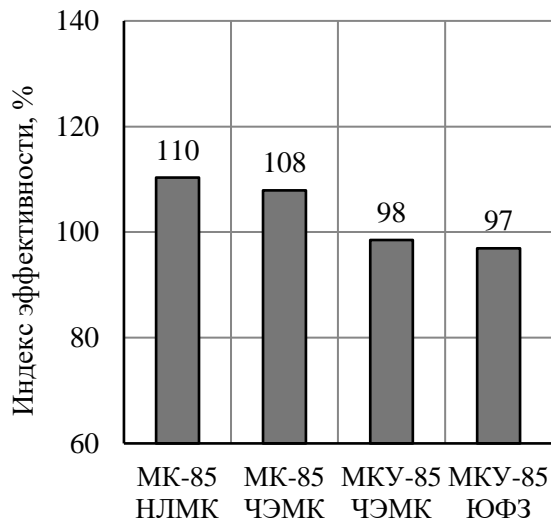


Рисунок 3.4 – Индекс эффективности микрокремнезёмов

По результатам исследования установлено, что наибольшей эффективностью в цементных системах обладает микрокремнезём МК-85 НЛМК. Поэтому дальнейшие исследования проводились с данным типом микрокремнезёма.

3.2 Выбор пластифицирующей добавки

Для снижения водопотребности и увеличения подвижности бетонных смесей с микрокремнезёмом требуется применение пластифицирующих добавок. Наибольшей эффективностью среди таких добавок обладают суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе. В отличие от суперпластификаторов на основе нафталиновых и меламиновых сульфонов, поликарбоксилатные суперпластификаторы характеризуются пространственным строением молекул с разветвленными боковыми цепями. Такое строение молекул суперпластификатора способствует более эффективной диспергации цементных флокул за счет стерического эффекта. Данные суперпластификаторы имеют

значительную водоредуцирующую и пластифицирующую способность и обеспечивают получение высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонных смесей с высокой сохраняемостью реологических свойств.

Одним из главных критериев выбора суперпластификатора для получения самоуплотняющихся бетонных смесей является его пластифицирующая способность.

С целью выбора наиболее эффективного суперпластификатора для приготовления самоуплотняющихся бетонных смесей исследована пластифицирующая способность современных поликарбоксилатных суперпластификаторов с различной молекулярной структурой в цементных и цементно-минеральных суспензиях.

Многие исследователи отмечают чувствительность поликарбоксилатных суперпластификаторов к минералогическому составу цемента, причем с повышением содержания сульфатов и алюминатов подвижность цементных систем с поликарбоксилатными пластификаторами значительно уменьшается. При этом вопросы совместимости поликарбоксилатных суперпластификаторов с высокодисперсными минеральными добавками, в частности с добавкой микрокремнезёма, изучены недостаточно.

В качестве исследуемых пластифицирующих добавок применялись современные суперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров компании Sika (Московская область, г. Лобня): ViscoCrete 25 HE-C, ViscoCrete 24 HE, ViscoCrete 20 HE, ViscoCrete 25 RU, ViscoCrete 5 New, ViscoCrete 5200-C. Данные химические добавки представляет собой водные растворы модифицированных поликарбоксилатных эфиров с различной молекулярной структурой полимеров и обладают различными показателями водоредуцирования, сохраняемости подвижности и ранней прочности.

3.2.1 Исследование реологической эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов в цементных смесях без микрокремнезёма

На первом этапе исследована пластифицирующая способность поликарбоксилатных суперпластификаторов в цементных смесях без микрокремнезёма.

Испытания проводились при водоцементном отношении смесей В/Ц=0,29, равном нормальной густоте цементного теста без добавок. Дозировка суперпластификаторов варьировалась от 0,4 до 0,7 % по жидкому веществу от массы цемента. Суперпластификаторы вводились в цементную смесь с водой затворения. Для контроля растекаемости цементных паст при постоянном водоцементном отношении применялся конус Вика. Распływ цементных суспензий определялся через 5 и 60 минут с момента затворения смесей.

Результаты влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на распływ цементного теста представлены на рисунке 3.5.

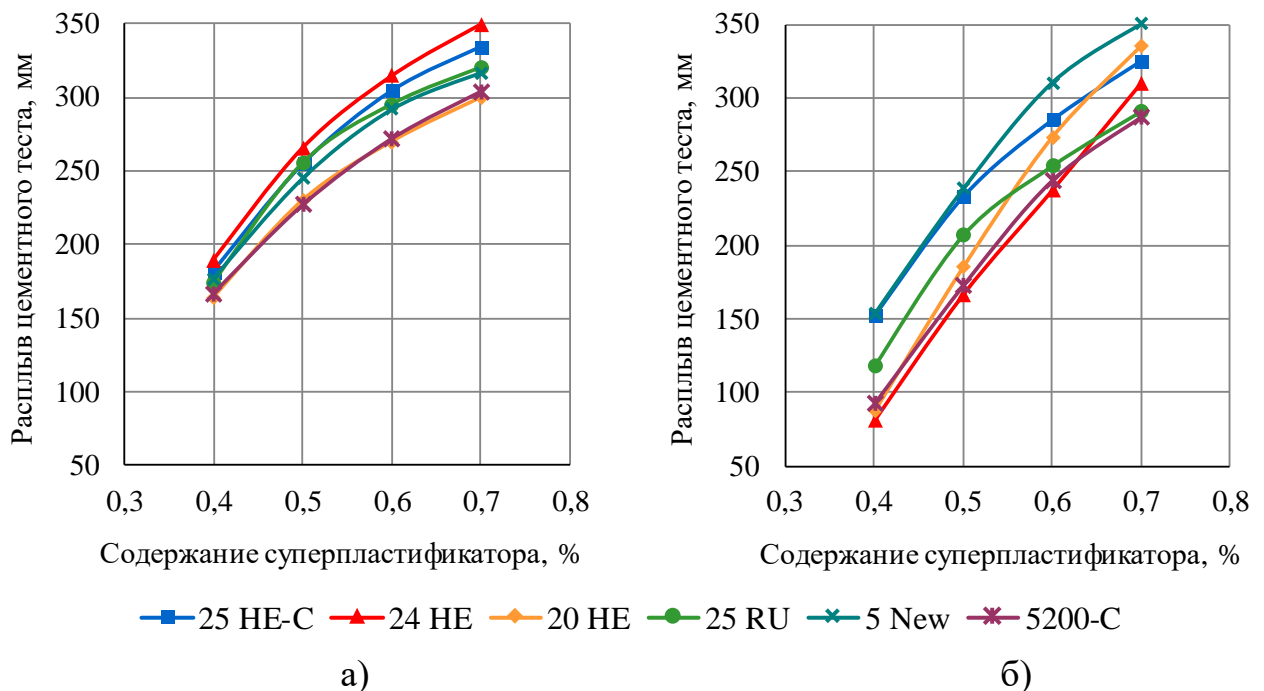


Рисунок 3.5 – Влияние поликарбоксилатных суперпластификаторов на распływ цементного теста: а) – после приготовления смесей, б) – через 60 минут

По результатам исследования установлено, что в цементных смесях без микрокремнезёма пластифицирующая способность поликарбоксилатных суперпластификаторов с различной молекулярной структурой существенно не отличается.

На рисунке 3.6 показаны дозировки суперпластификаторов, необходимые для получения самоуплотняющихся цементных суспензий с расплывом 250 мм.

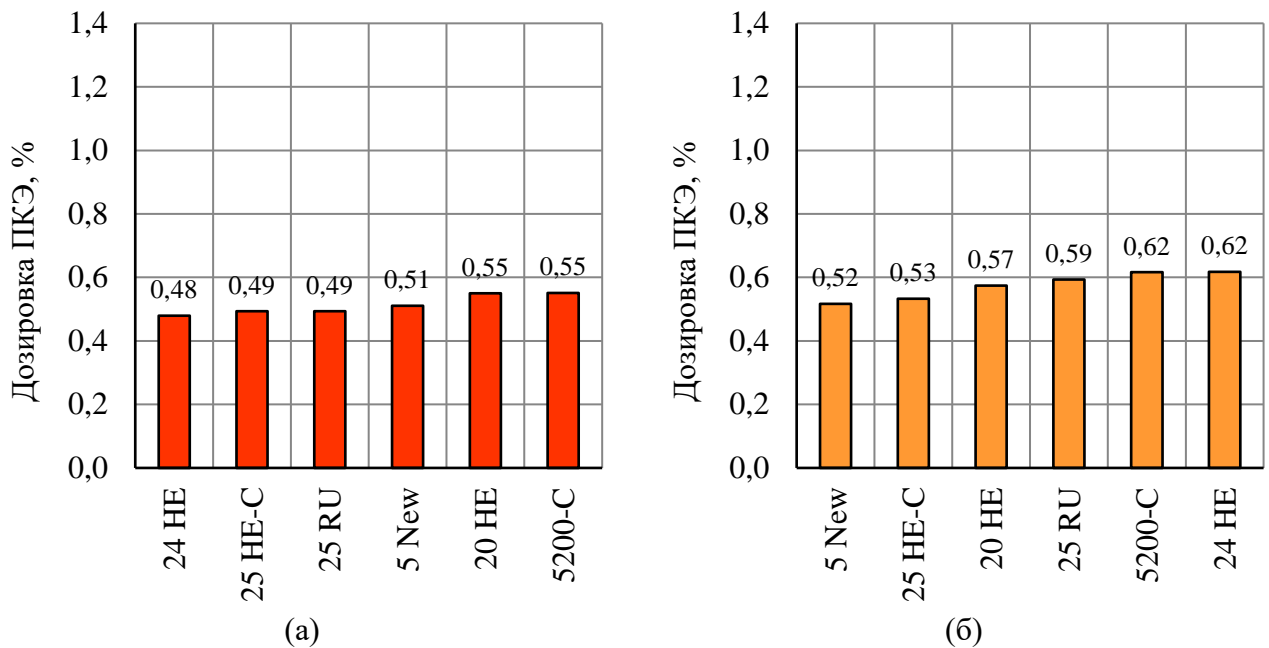


Рисунок 3.6 – Дозировки поликарбоксилатных суперпластификаторов, необходимые для получения самоуплотняющихся смесей с расплывом 250 мм:
(а) – после приготовления смесей, (б) – через 60 минут

Из рисунка 3.6 видно, что все суперпластификаторы примерно одинаково влияют на расплыв цементного теста в отсутствие микрокремнезёма. На начальной стадии наибольшей пластифицирующей способностью обладает суперпластификатор 24 HE (рисунок 3.6 а). Однако при использовании данного суперпластификатора наблюдается потеря подвижности цементных смесей через 60 минут с момента их приготовления (рисунок 3.5 б). По результатам исследования установлено, что наилучшей сохраняемостью подвижности обладают добавки 5 New и 25 HE-C.

3.2.2 Исследование реологической эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов в цементных смесях с микрокремнезёмом

Так как одним из условий получения самоуплотняющихся бетонных смесей является применение в их составе высокодисперсных минеральных добавок, исследование пластифицирующей способности поликарбоксилатных суперпластификаторов в цементных системах проводилось также в присутствии добавки микрокремнезёма. В качестве добавки микрокремнезёма применялся неуплотненный микрокремнезём МК-85 НЛМК и МК-85 ЧЭМК. Дозировка микрокремнезёма в экспериментальных исследованиях составляла 10 % от массы цемента.

На рисунке 3.7 показаны результаты влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на распыл цементного теста с микрокремнезёмом МК-85 НЛМК при соотношении Ц:МК=0,9:0,1.

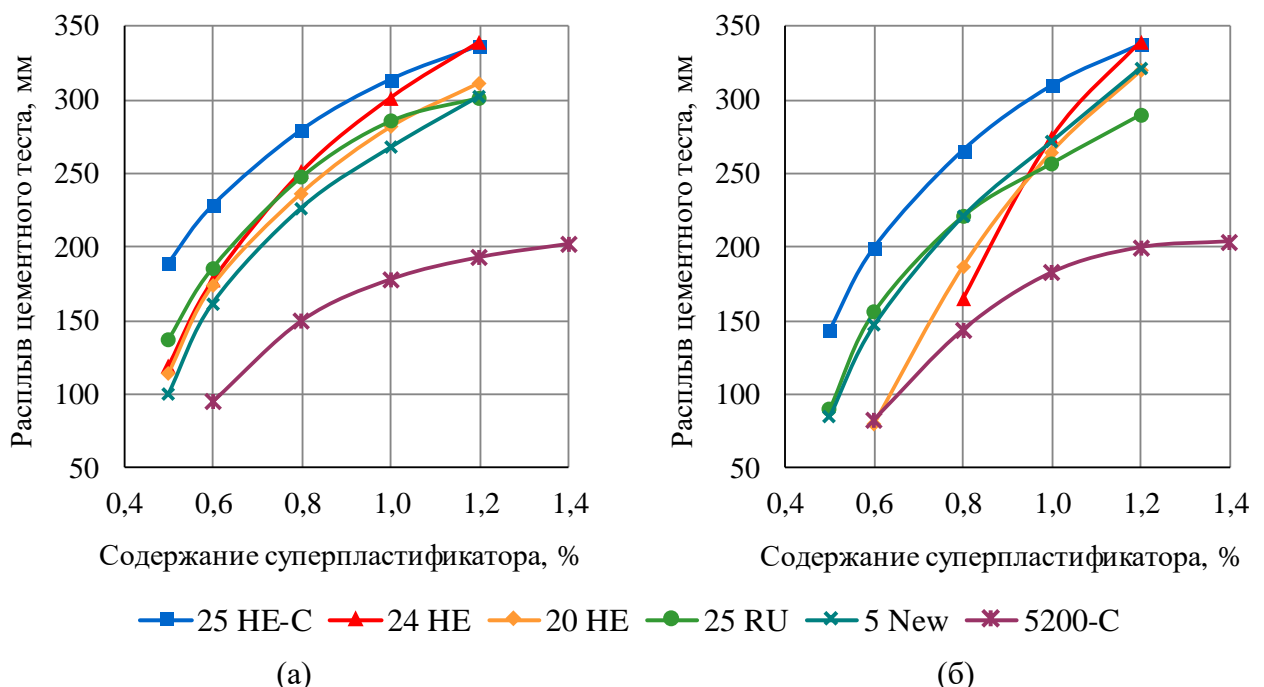


Рисунок 3.7 – Влияние поликарбоксилатных суперпластификаторов на распыл цементного теста с микрокремнезёмом МК-85 НЛМК:

(а) – после приготовления смесей, (б) – через 60 минут

Если в цементных смесях без микрокремнезёма пластифицирующая способность поликарбоксилатных суперпластификаторов с различной молекулярной структурой существенно не отличается (рисунок 3.5), то при добавлении микрокремнезёма в цементное тесто наблюдается заметное снижение эффективности определенных поликарбоксилатов.

Использование суперпластификатора Sika ViscoCrete 5200-C в присутствии микрокремнезёма не позволяет добиться самоуплотняемости цементного теста даже при высоких дозировках добавки, хотя в цементных системах без микрокремнезёма данный суперпластификатор обладает хорошей пластифицирующей способностью, схожей с другими поликарбоксилатами (рисунок 3.5). Это свидетельствует о различной совместимости поликарбоксилатных суперпластификаторов с микрокремнезёмом, зависящей от молекулярной структуры полимеров и их способности адсорбироваться на поверхности микрокремнезёма [215].

На рисунке 3.8 показаны дозировки суперпластификаторов, необходимые для получения расплыва 250 мм цементных смесей с микрокремнезёмом.

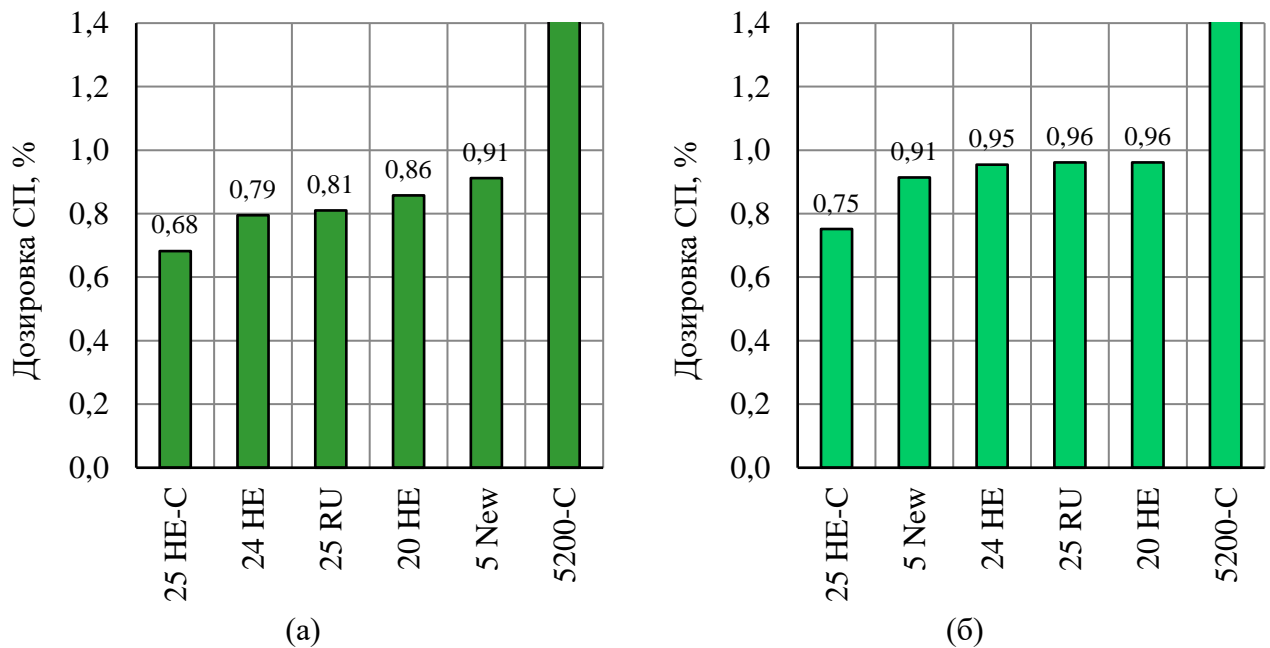


Рисунок 3.8 – Дозировки поликарбоксилатных суперпластификаторов, необходимые для получения самоуплотняющихся смесей с МК-85 НЛМК расплывом 250 мм: (а) – после приготовления смесей, (б) – через 60 минут

Установлено, что в смесях с микрокремнезёмом МК-85 НЛМК наилучшей пластифицирующей способностью обладает суперпластификатор 25 HE-C. В условиях равноподвижности смесей использование данного суперпластификатора позволяет снизить дозировку на 14-25 % по сравнению с другими добавками. Через 60 минут с момента приготовления смесей данная разница увеличивается до 18-22 %.

Таким образом, совместимость суперпластификатора 25 HE-C в смесях с микрокремнезёмом выше, чем у других добавок. Использование этого пластификатора позволяет достичь наибольшего расплыва цементных смесей при более низких дозировках добавки.

Для подтверждения данных результатов исследована пластифицирующая способность поликарбоксилатных суперпластификаторов в смесях с микрокремнезёмом МК-85 ЧЭМК. При этом данный микрокремнезём отличался большей водопотребностью, чем МК-85 НЛМК.

Результаты исследований представлены на рисунках 3.9 и 3.10.

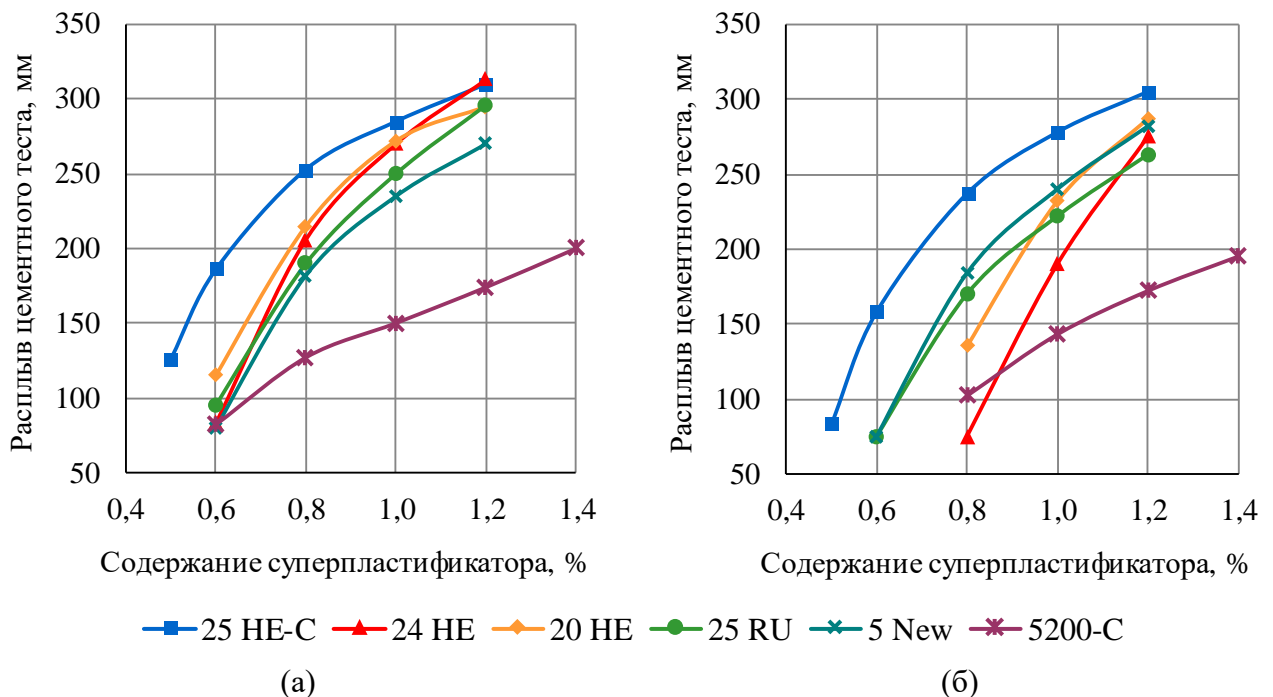


Рисунок 3.9 – Влияние поликарбоксилатных суперпластификаторов на расплыв цементного теста с микрокремнезёмом МК-85 ЧЭМК:

(а) – после приготовления смесей, (б) – через 60 минут

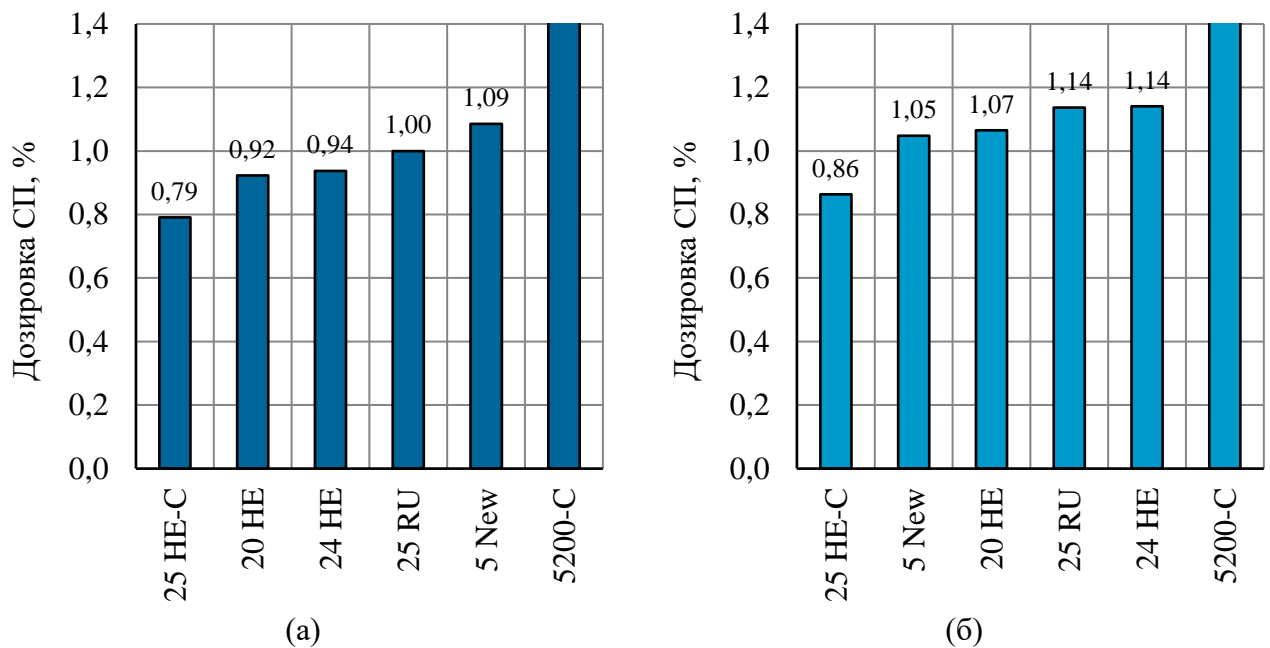


Рисунок 3.10 – Дозировки поликарбоксилатных суперпластификаторов, необходимые для получения самоуплотняющихся смесей с МК-85 ЧЭМК распылом 250 мм: (а) – после приготовления смесей, (б) – через 60 минут

Полученные результаты согласуются с предыдущим исследованием. В смесях с микрокремнезёмом МК-85 ЧЭМК наилучшей пластифицирующей способностью обладает суперпластификатор 25 HE-C. В условиях равноподвижности смесей использование данного суперпластификатора позволяет снизить дозировку на 14-27 % по сравнению с другими добавками. Через 60 минут с момента приготовления смесей данная разница увеличивается до 18-25 %.

Таким образом, суперпластификатор Sika ViscoCrete 25 HE-C обладает наибольшей реологической эффективностью в самоуплотняющихся смесях с микрокремнезёмом по сравнению с другими поликарбоксилатными суперпластификаторами Sika. Использование данного суперпластификатора позволяет достичь наибольшего распыла цементных смесей с микрокремнезёмом при более низких дозировках добавки. Поэтому в качестве компонента разрабатываемой добавки для самоуплотняющихся бетонных смесей был выбран данный поликарбоксилатный суперпластификатор.

3.3 Влияние модифицирующих добавок на свойства цементных композиций

В предыдущих разделах был выполнен выбор компонентов комплексной органоминеральной добавки. Были исследованы добавки микрокремнезёма различных заводов ферросплавного производства и современные суперпластификаторы на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров. Наиболее эффективными добавками для производства самоуплотняющихся бетонов оказались микрокремнезём МК-85 производства ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» и суперпластификатор на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров Sika ViscoCrete 25 HE-C.

На данном этапе исследовано совместное влияние добавок микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора в составе комплексной органоминеральной добавки на нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста.

Исследование влияния добавок на нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста проводилось с помощью прибора Вика по методике ГОСТ 310.3-76 [40]. Содержание микрокремнезёма, который вводился взамен части цемента, составляло 10 % массы вяжущего. Дозировка суперпластификатора составляла 0,6 % от общей массы вяжущего. Количество воды затворения в составах подбиралось из условия получения смесей нормальной плотности.

На рисунке 3.11 представлены результаты влияния добавок микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора на нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста.

Установлено, что в отсутствие пластифицирующей добавки применение микрокремнезёма (МК) из-за высокой удельной поверхности его частиц приводит к повышению нормальной плотности цементного теста на 7 %. Из-за увеличения содержания воды в составе с микрокремнезёмом в свою очередь происходит замедление начала схватывания цементного теста на 30 минут по сравнению с образцом без добавок. Однако в дальнейшем наблюдается ускорение схватывания

цементного теста с микрокремнезёмом, что приводит к сокращению времени схватывания цементного теста на 5 минут по сравнению с контрольным образцом.

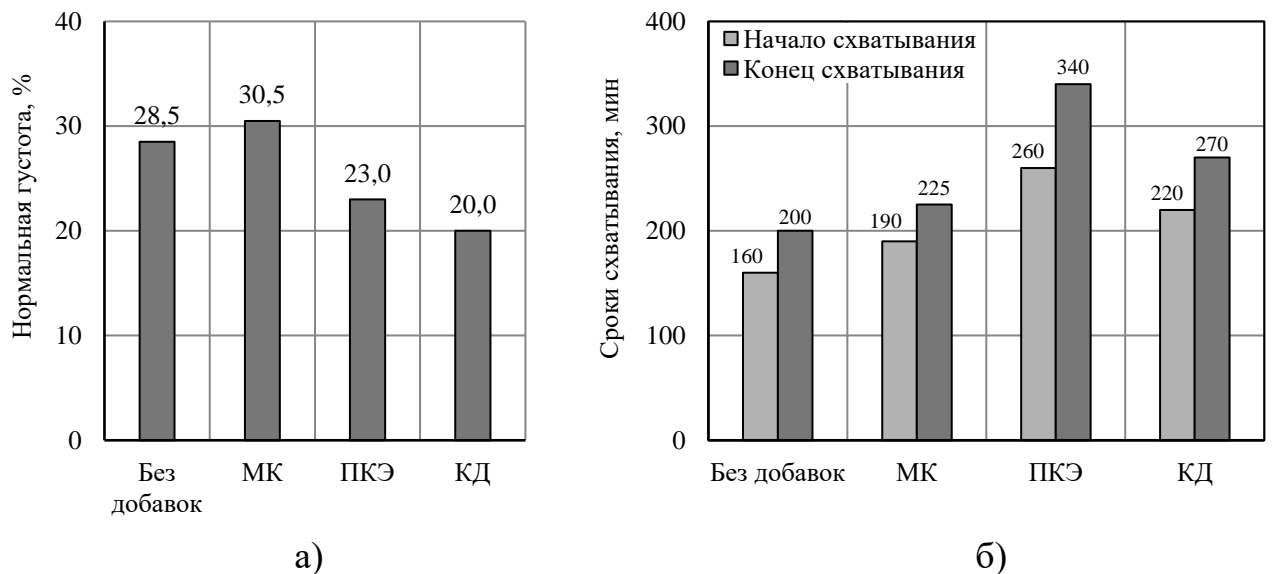


Рисунок 3.11 – Влияние компонентов комплексной органоминеральной добавки на: а) – нормальную густоту цементного теста; б) – сроки схватывания цементного теста

Использование поликарбоксилатного суперпластификатора (ПКЭ) благодаря его пластифицирующей способности позволяет снизить нормальную густоту цементного теста на 19 % по сравнению с образцом без добавок. Однако из-за адсорбции добавки на частицах цемента наблюдается значительное замедление начала и конца схватывания цементного теста на 100 минут и 140 минут соответственно. Также наблюдается увеличение периода схватывания цементного теста на 40 минут по сравнению с образцом без добавок.

Использование комплексной органоминеральной добавки (КД), несмотря на повышенную водопотребность микрокремнезёма, приводит к снижению нормальной густоты цементного теста на 30 %, что является проявлением синергического эффекта компонентов комплексной добавки. Эффект дополнительного снижения нормальной густоты цементного теста можно объяснить тем, что в присутствии поликарбоксилатного суперпластификатора гладкие сферические частицы микрокремнезёма вытесняют воду, заполняя

пустоты между частицами цемента, и снижают трение между ними, выполняя функцию «подшипников качения» («ball bearing effect») [213; 224]. Также применение микрокремнезёма совместно с суперпластификатором позволяет ускорить начало схватывания цементного теста на 40 минут и конец схватывания – на 70 минут по сравнению с составом без микрокремнезёма, что подтверждает выдвинутую гипотезу о влиянии микрокремнезёма на скорость гидратации цемента в присутствии поликарбоксилатного суперпластификатора.

Далее установлены закономерности влияния добавок микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора в составе комплексной органоминеральной добавки на физико-механические свойства цементного камня.

Изучение свойств цементного камня с модифицирующими добавками проводилось при постоянном водосодержании цементного теста, равном нормальной густоте цементного теста без добавок. Составы исследуемых образцов цементного камня приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Составы цементного камня с модифицирующими добавками

№	Состав	Содержание компонентов, мас. %			
		Цемент	Микрокремнезём	Суперпластификатор	Вода
1	Без добавок	100	–	–	28,5
2	МК	90	10	–	28,5
3	ПКЭ	100	–	0,6	28,5
4	КД	90	10	0,6	28,5

Изучение свойств цементного камня проводилось на образцах-кубиках размером 20x20x20 мм. Контроль прочности при сжатии цементного камня осуществлялся в возрасте 1, 3 и 28 суток твердения образцов в нормальных условиях. Плотность цементного камня определялась с помощью гидростатического взвешивания в возрасте 28 суток по ГОСТ 12730.1-2020 [32]. Объём открытых капиллярных пор цементного камня определялся по объёмному водопоглощению образцов по ГОСТ 12730.3-2020 [33].

В таблице 3.3 представлены результаты влияния добавок микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора на физико-механические свойства

цементного камня. На рисунке 3.12а показано влияние добавок на прочность цементного камня, а на рисунке 3.12б – влияние добавок на капиллярную пористость цементного камня.

Таблица 3.3 – Влияние добавок на физико-механические свойства цементного камня

№	Состав	Предел прочности при сжатии в возрасте, МПа			Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	
		1 сутки	3 сутки	28 суток		W _М	W _О
1	Без добавок	36,8	56,4	81,7	1935	14,4	27,8
2	МК	30,2	45,1	73,2	1865	15,4	28,7
3	ПКЭ	30,0	65,9	96,0	1953	13,9	27,1
4	КД	38,2	68,3	101,3	1945	11,8	23,0

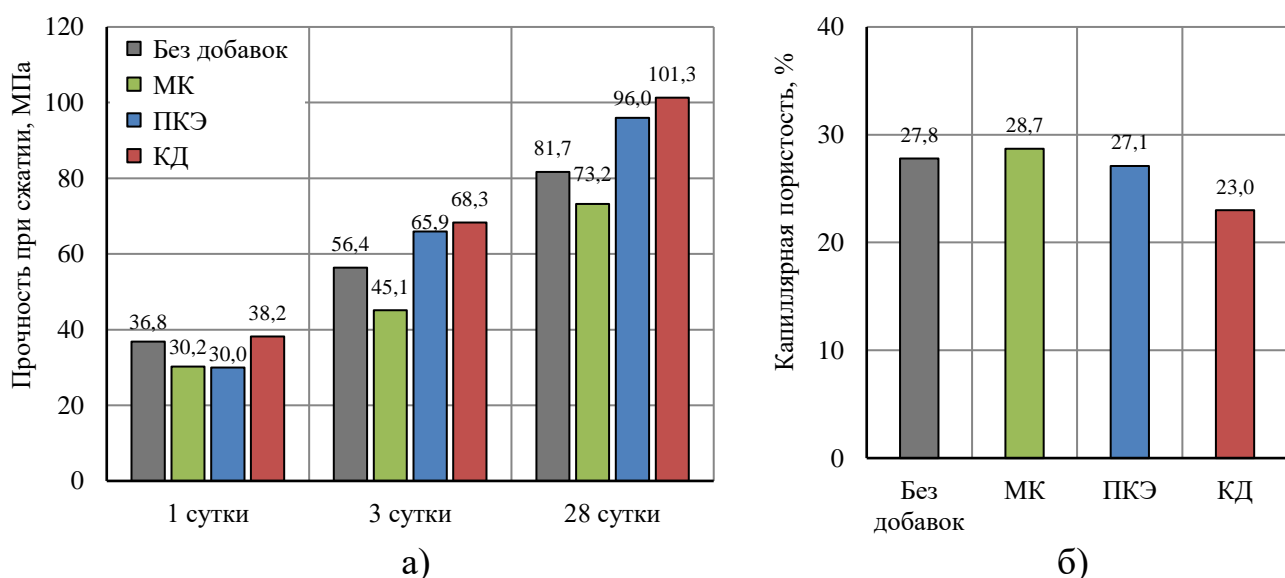


Рисунок 3.12 – Влияние компонентов комплексной органоминеральной добавки на: а) – прочность цементного камня; б) – капиллярную пористость цементного камня

По результатам исследования установлено, что использование микрокремнезёма в цементных смесях в отсутствие суперпластификатора, из-за его повышенной водопотребности и склонности к агрегированию, является неэффективным. Замена цемента микрокремнезёмом приводит к снижению прочности цементного камня в ранние сроки твердения на 18-20 %. В поздние

сроки твердения наблюдается снижение прочности цементного камня с микрокремнезёмом на 10 %, даже несмотря на высокую пуццолановую активность добавки. При этом происходит снижение плотности цементного камня на 4 % и повышение его капиллярной пористости на 3 % по сравнению с образцом без добавок.

Применение поликарбоксилатного суперпластификатора, из-за его пластифицирующей способности, приводит к замедлению кинетики твердения и снижению ранней прочности цементного камня в возрасте 1 суток на 18 %. Однако в возрасте 3 и 28 суток наблюдается уже повышение прочности цементного камня на 17-18 % по сравнению с образцом без добавок. Также использование пластифицирующей добавки при постоянном В/Ц приводит к повышению плотности цементного камня на 1 % и к снижению его капиллярной пористости на 3 %.

Совместное использование компонентов комплексной органоминеральной добавки приводит к синергическому эффекту и позволяет компенсировать замедляющий эффект пластифицирующей добавки на рост ранней прочности цементного камня. В возрасте 1 суток прочность цементного камня с добавками на 27 % выше прочности цементного камня с поликарбоксилатом и на 4 % выше прочности образца без добавок. В возрасте 28 суток повышение прочности цементного камня составляет 6 % и 24 % соответственно. При этом комплексное использование добавок также приводит к уплотнению структуры цементного камня и снижению его капиллярной пористости на 15 % по сравнению с образцом с ПКЭ и на 17 % по сравнению с образцом без добавок.

В результате выполненных исследований установлено, что совместное использование микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора в качестве комплексной добавки в цементные системы приводит к синергическому эффекту и позволяет значительно улучшить структуру цементного камня и повысить его физико-механические свойства, которые невозможно достигнуть при отдельном введении добавок.

3.4 Влияние модифицирующих добавок на фазовый состав цементного камня

Для выявления характера изменений фазового состава при гидратации и структурообразовании цементных систем с добавками микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора выполнен рентгенофазовый анализ образцов цементного камня в возрасте 1 и 28 суток твердения.

Определение фазового состава цементного камня проводилось на дифрактометре Bruker D2 Phaser методом порошка на отражение в геометрии Брэгга-Брентано с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения с длиной волны $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, в режиме шагового сканирования (напряжение рентгеновской трубки – 30 kV, ток 10 mA, шаг сканирования – $0,02^\circ$, скорость – 1 град/мин).

Составы исследуемых образцов цементного камня приведены в таблице 3.2.

На рисунке 3.13 и 3.14 представлены рентгенограммы исследуемых образцов цементного камня в возрасте 1 и 28 суток.

В ходе качественного анализа рентгенограмм цементного камня установлено, что в составе изученных образцов цементного камня присутствуют следующие минералы:

– алит ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) с набором межплоскостных расстояний $d = [5,90; 3,03; 2,97; 2,77; 2,74; 2,61; 2,45; 2,32; 2,18; 1,98 \text{ \AA}]$;

– белит ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) с $d = [3,24; 2,88; 2,78; 2,74; 2,61; 2,45; 2,41; 2,28; 2,19; 1,98 \text{ \AA}]$;

– браунмиллерит ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) с $d = [7,24; 3,63; 2,77; 2,67; 2,63; 2,04; 1,92 \text{ \AA}]$;

– трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) с $d = [2,70; 1,91 \text{ \AA}]$;

– ангидрит (CaSO_4) с $d = [3,49; 2,85 \text{ \AA}]$;

– этtringит ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) с $d = [9,73; 5,61; 4,69; 3,88; 3,48; 2,57; 2,21 \text{ \AA}]$;

– портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) с $d = [4,93; 3,11; 2,63; 1,93 \text{ \AA}]$.

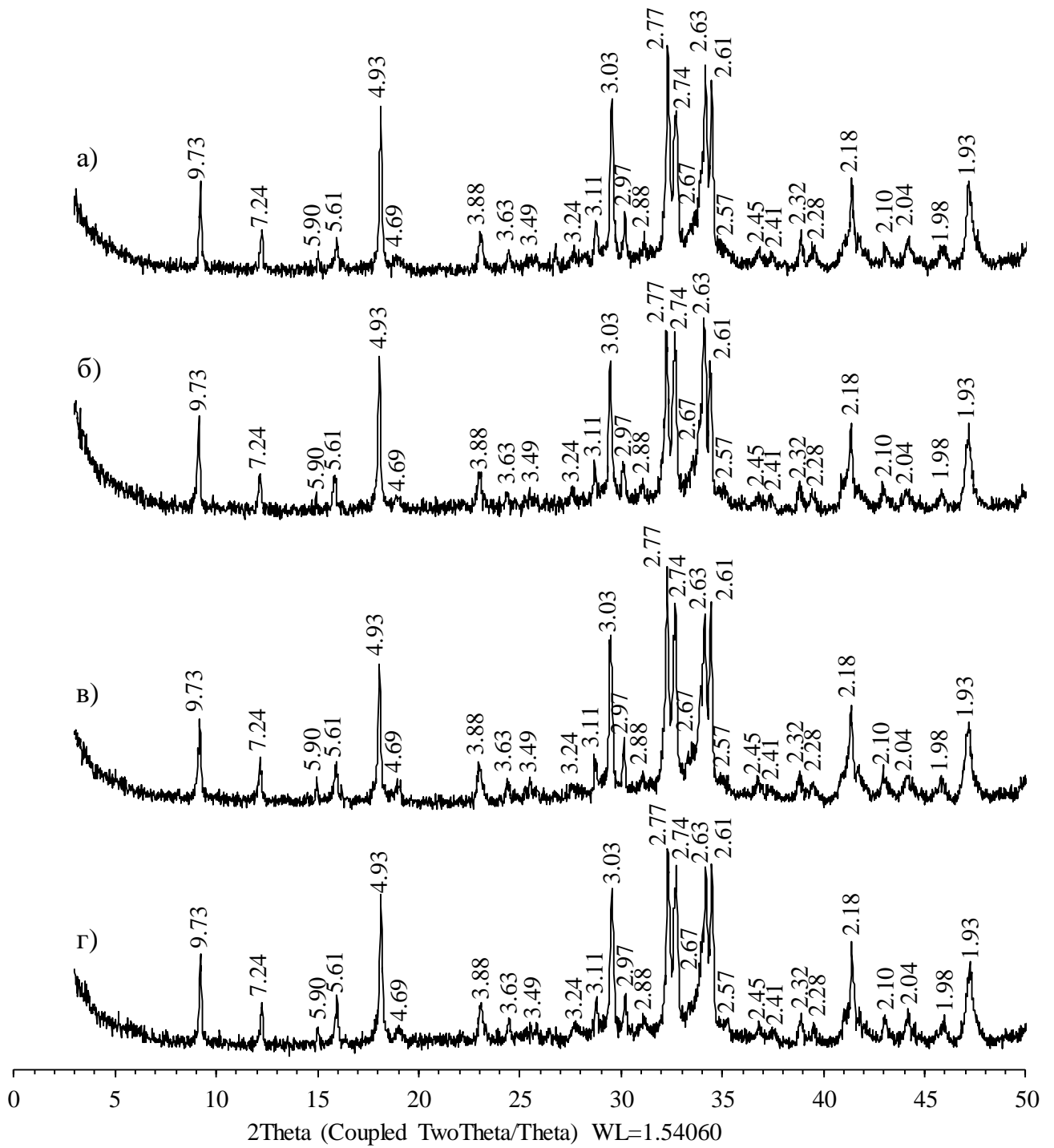


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы образцов цементного камня в возрасте 1 суток:

а) – без добавок, б) – МК, в) – ПКЭ, г) – КД

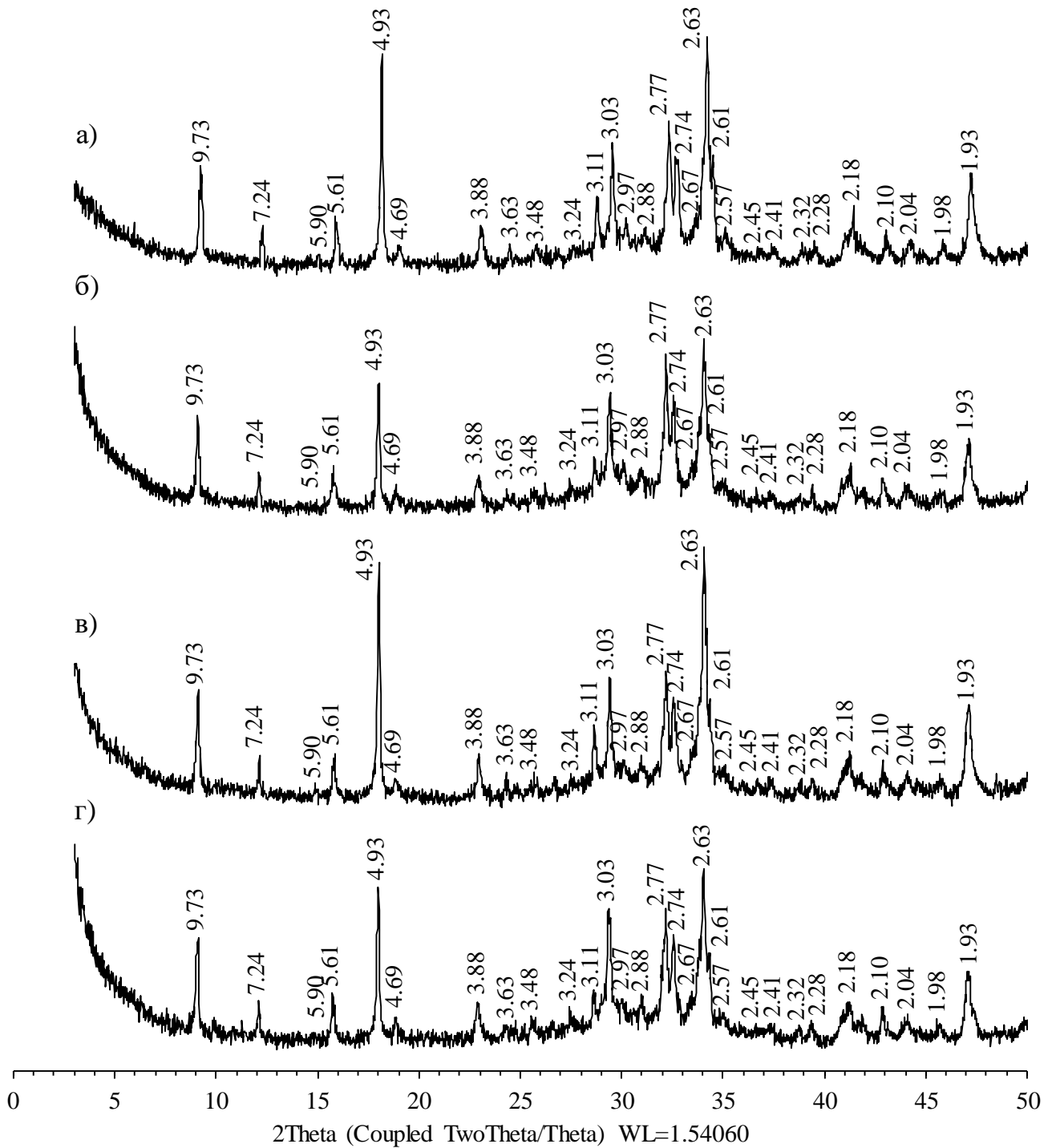


Рисунок 3.14 – Рентгенограммы образцов цементного камня в возрасте 28 суток:

а) – без добавок, б) – МК, в) – ПКЭ, г) – КД

В таблице 3.4 представлены результаты количественного рентгенофазового анализа цементного камня с добавками микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора в возрасте 1 суток.

Таблица 3.4 – Влияние добавок на фазовый состав цементного камня в возрасте 1 суток

№	Состав	Фазовый состав, %							
		Алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Белит $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Браунмиллерит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Ангидрит CaSO_4	Портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Эттрингит $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot$ $3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Аморфная фаза C-S-H
1	Без добавок	33,6	15,6	7,6	3,0	1,0	10,5	7,2	21,5
2	МК	29,5	14,1	6,8	2,6	1,3	10,0	7,7	28,0
3	ПКЭ	35,6	15,8	8,5	3,8	1,6	9,1	6,5	19,1
4	КД	31,0	14,2	7,7	2,9	1,4	9,6	7,4	25,8

Полученные результаты количественного рентгенофазового анализа цементного камня показывают, что применение микрокремнезёма приводит к ускорению гидратации клинкерных минералов в возрасте 1 суток. В составе с микрокремнезёмом наблюдается уменьшение содержания непрореагировавших минералов алита – на 12 %, белита – на 10 %, браунмиллерита – на 11 %, трехкальциевого алюмината – на 13 %. Ускорение гидратации цемента на ранних сроках твердения является следствием способности отрицательно заряженных частиц микрокремнезёма адсорбировать на своей поверхности ионы кальция. Адсорбция ионов Ca^{2+} на поверхности микрокремнезёма приводит к снижению их концентрации в поровом растворе, что в свою очередь ускоряет растворение клинкерных минералов [193; 207; 223]. При этом количество образовавшегося портландита в цементном камне с микрокремнезёмом на 5 % ниже по сравнению с образцом без добавок, несмотря на 10 % замещение цемента микрокремнезёмом, что также является следствием ускорения гидратации клинкерных минералов цемента в присутствии микрокремнезёма.

Использование поликарбоксилатного суперпластификатора приводит к замедлению процессов гидратации клинкерных минералов в возрасте 1 суток. Замедление гидратации происходит из-за адсорбции молекул суперпластификатора на частицах цемента, которая ингибирует поверхностное растворение клинкерных минералов и замедляет процесс образования и роста продуктов гидратации. В составе с суперпластификатором наблюдается увеличение содержания непрореагировавшего алита на 6 %, белита – на 1 %, браунмиллерита – на 12 %, трехкальциевого алюмината – на 27 % по сравнению с контрольным образцом без добавок. При этом замедление гидратации цемента приводит к уменьшению содержания гидратных фаз в составе цементного камня: портландита – на 13 %, этtringита – на 10 %. Также наблюдается замедление формирования аморфной фазы C-S-H на 11 % по сравнению с контрольным образцом без добавок.

Использование комплексной органоминеральной добавки приводит к ускорению процессов гидратации цемента в возрасте 1 суток и позволяет компенсировать замедляющий эффект пластифицирующей добавки. В цементном камне с комплексной добавкой в возрасте 1 суток наблюдается уменьшение содержания непрореагировавших минералов алита – на 13 %, белита – на 10 %, браунмиллерита – на 10 %, трехкальциевого алюмината – на 24 %. При этом ускорение гидратации цемента приводит к увеличению содержания гидратных фаз в составе цементного камня в возрасте 1 суток: портландита – на 5 % и этtringита – на 14 % по сравнению с образцом цементного камня с поликарбоксилатным суперпластификатором.

В таблице 3.5 представлены результаты количественного рентгенофазового анализа цементного камня с добавками микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора в возрасте 28 суток.

В возрасте 28 суток на рентгенограммах всех образцов цементного камня отсутствуют пики трехкальциевого алюмината, что свидетельствует о полной гидратации данного минерала.

Таблица 3.5 – Влияние добавок на фазовый состав цементного камня в возрасте 28 суток

№	Состав	Фазовый состав, %							
		Алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Белит $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Браунмиллерит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Ангидрит CaSO_4	Портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Эттрингит $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot$ $3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Аморфная фаза C-S-H
1	Без добавок	17,5	12,5	6,8	–	–	13,6	8,3	41,3
2	МК	16,9	12,5	6,1	–	–	8,3	7,5	48,7
3	ПКЭ	14,1	12,3	7,4	–	–	14,9	8,9	42,4
4	КД	14,4	12,2	6,4	–	–	8,9	7,9	50,2

В цементном камне с микрокремнезёмом наблюдается значительное снижение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 39 % по сравнению с образцом без добавок. Это говорит об ускорении пуццолановой реакции микрокремнезёма на поздних сроках твердения цементных систем. При этом наблюдается увеличение содержания аморфной фазы на 18 %, что говорит о формировании структуры с повышенным содержанием слабозакристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H.

В цементном камне с суперпластификатором в возрасте 28 суток наблюдается снижение содержания алита на 19 % и белита на 2 % по сравнению с образцом без добавок, что свидетельствует об ускорении их гидратации на поздних сроках твердения в присутствии суперпластификатора. Также в присутствии суперпластификатора наблюдается увеличение содержания портландита на 10 %, эттрингита на 7 % и увеличение аморфной фазы на 3 % по сравнению с контрольным образцом без добавок.

Использование комплексной органоминеральной добавки в возрасте 28 суток приводит к формированию структуры с пониженным содержанием портландита на 40 % и эттрингита на 11 %. При этом в структуре цементного камня с комплексным использованием добавок преобладают аморфизированные гидросиликаты кальция, содержание которых на 22 % выше, чем у образца без

добавок. Также в составе с комплексной добавкой в возрасте 28 суток наблюдается постепенное замедление процессов гидратации C_3S и C_2S . Это объясняется увеличением плотности C-S-H геля вокруг зёрен цемента в результате пуццолановой реакции микрокремнезёма, уплотнением структуры цементного камня и снижением его проницаемости.

Полученные результаты подтверждают предложенную гипотезу действия комплексной модифицирующей добавки на формирование фазового состава и прочность цементного камня.

3.5 Влияние модифицирующих добавок на микроструктуру цементного камня

На следующем этапе исследована микроструктура цементного камня и морфология продуктов гидратации цемента в присутствии модифицирующих добавок в возрасте 1 и 28 суток.

Исследования проводились на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss), оснащённым энергодисперсионным спектрометром Aztec X-Max (Oxford Instruments). Съёмка морфологии поверхности проводилась в режиме детектирования отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кэВ. При подготовке образцов производился скол цементного камня, на поверхность которого наносился проводящий слой методом катодного распыления Au толщиной 15 нм.

В качестве исследуемых образцов приняты цементный камень с добавкой ПКЭ и цементный камень с комплексной добавкой КД (состав 3 и 4, таблица 3.2).

На рисунке 3.15 представлены электронно-микроскопические снимки структуры цементного камня в возрасте 1 суток с добавкой ПКЭ.

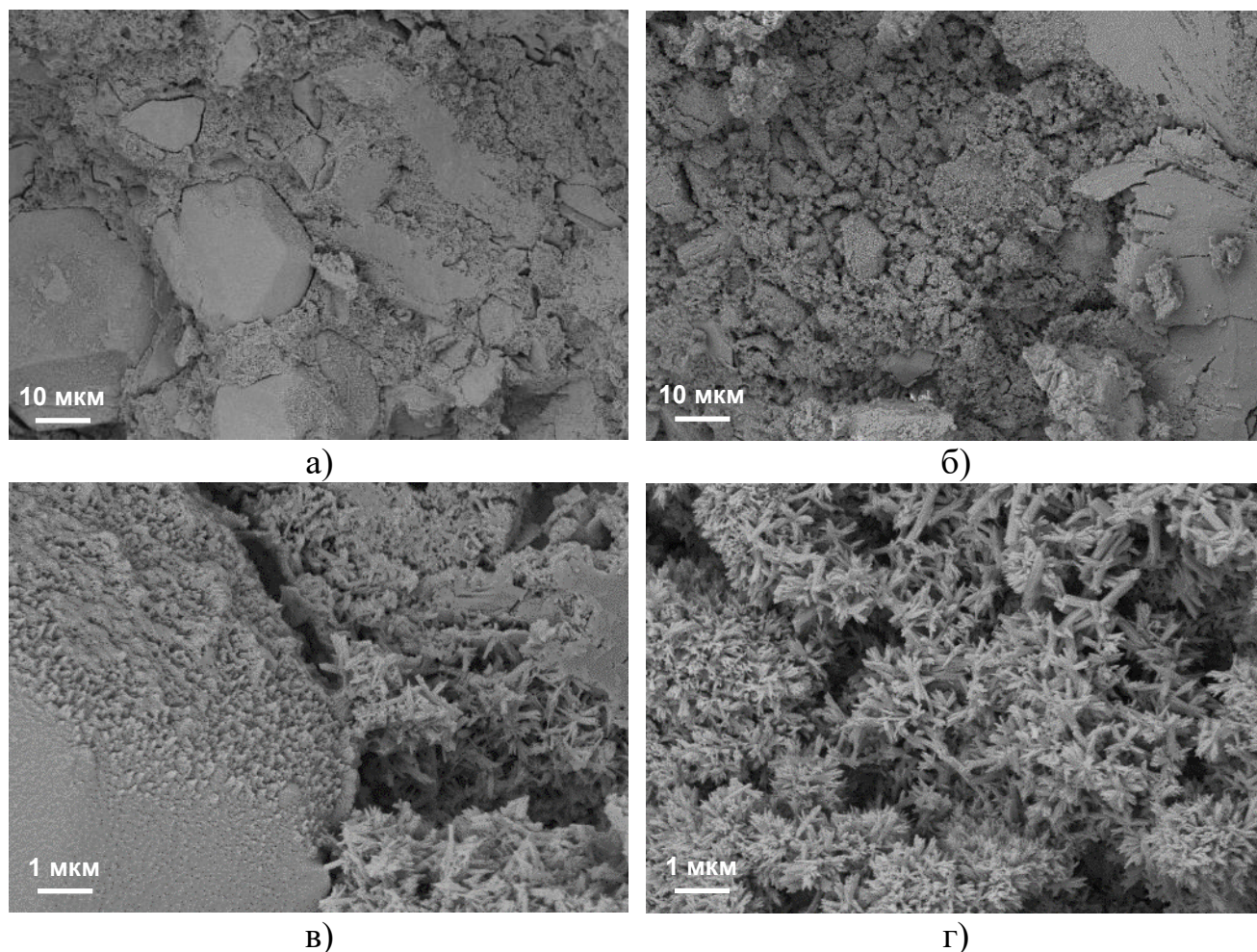


Рисунок 3.15 – Микроструктура цементного камня в возрасте 1 суток с добавкой ПКЭ: а), б) – при 1000-кратном увеличении, в), г) – при 10000-кратном увеличении

В структуре цементного камня с добавкой ПКЭ в возрасте 1 суток присутствует значительное количество непрореагировавших клинкерных минералов. В результате гидратации портландцемента в растворе образуются стержневидные кристаллы этtringита. На поверхности частиц портландцемента и поверхности AFt-фазы наблюдаются процессы образования и роста C-S-H.

В целом, использование поликарбоксилатного суперпластификатора в возрасте 1 суток приводит к замедлению процессов гидратации портландцемента. Замедление гидратации происходит из-за адсорбции молекул суперпластификатора на частицах цемента, которая ингибирует поверхностное растворение клинкерных минералов и замедляет процесс образования и роста продуктов гидратации.

На рисунке 3.16 представлены электронно-микроскопические снимки структуры цементного камня в возрасте 1 суток с комплексной добавкой.

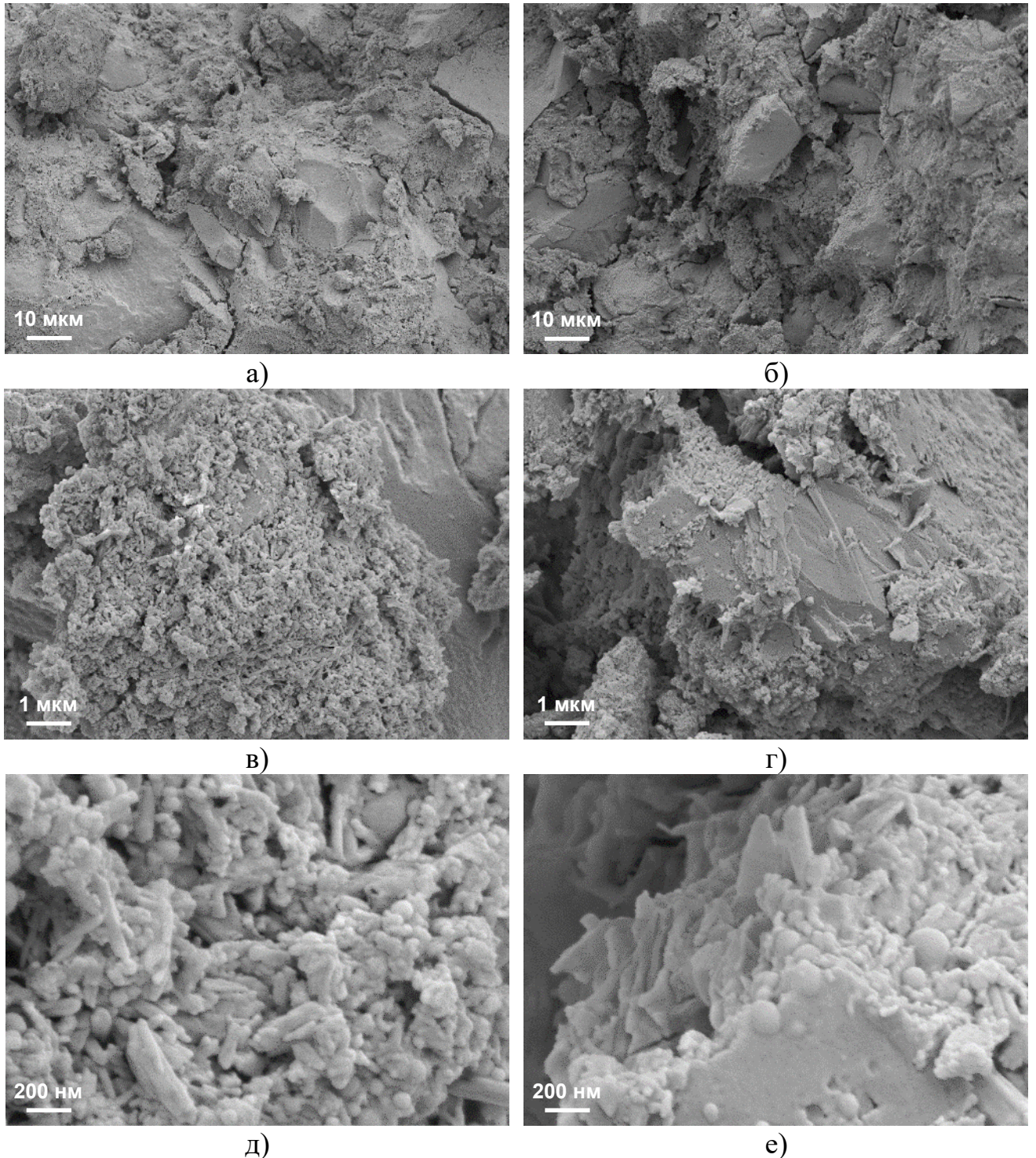


Рисунок 3.16 – Микроструктура цементного камня в возрасте 1 суток с комплексной добавкой: а), б) – при 1000-кратном увеличении, в), г) – при 10000-кратном увеличении, д), е) – при 50000-кратном увеличении

В структуре цементного камня с комплексной добавкой наблюдаются многочисленные сферические частицы микрокремнезёма размером 0,1-0,2 мкм. На ранней стадии твердения частицы микрокремнезёма, заполняя пустоты в твердеющем цементном камне и уплотняя структуру цементного камня (эффект микронаполнителя), выступают в качестве центров кристаллизации, тем самым ускоряя процессы гидратации цемента и повышая плотность упаковки гидратных фаз. Ускорение гидратации цемента также происходит за счёт частичной адсорбции молекул суперпластификатора, блокирующих гидратацию цемента, на поверхности микрокремнезёма. При этом увеличение степени гидратации цемента приводит к увеличению содержания в структуре цементного камня гидратных фаз портландита, этtringита и C-S-H по сравнению с образцом цементного камня с использованием поликарбоксилатного суперпластификатора. В целом, использование комплексной органоминеральной добавки приводит к ускорению процессов гидратации цемента в возрасте 1 суток и позволяет компенсировать замедляющий эффект поликарбоксилатного суперпластификатора.

На рисунках 3.17 и 3.18 представлены электронно-микроскопические снимки и результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа структуры цементного камня в возрасте 28 суток.

Установлено, что использование комплексной органоминеральной добавки в возрасте 28 суток приводит к формированию более плотной и однородной структуры цементного камня. При этом в структуре цементного камня с комплексной добавкой, за счёт высокой пуццолановой активности микрокремнезёма, наблюдается значительное снижение содержания портландита и увеличение содержания аморфизированных гидросиликатов кальция.

По результатам энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа выявлено, что использование комплексной добавки приводит к уменьшению основности C-S-H геля. Если в цементном камне с добавкой ПКЭ в возрасте 28 суток преобладают высокоосновные гидросиликаты кальция

C-S-H(II) с отношением $\text{Ca/Si}=1,6\dots2,0$, то при использовании комплексной добавки, за счёт пуццолановой реакции микрокремнезёма с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, формируются более прочные и устойчивые низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) с отношением $\text{Ca/Si}=1,1\dots1,5$.

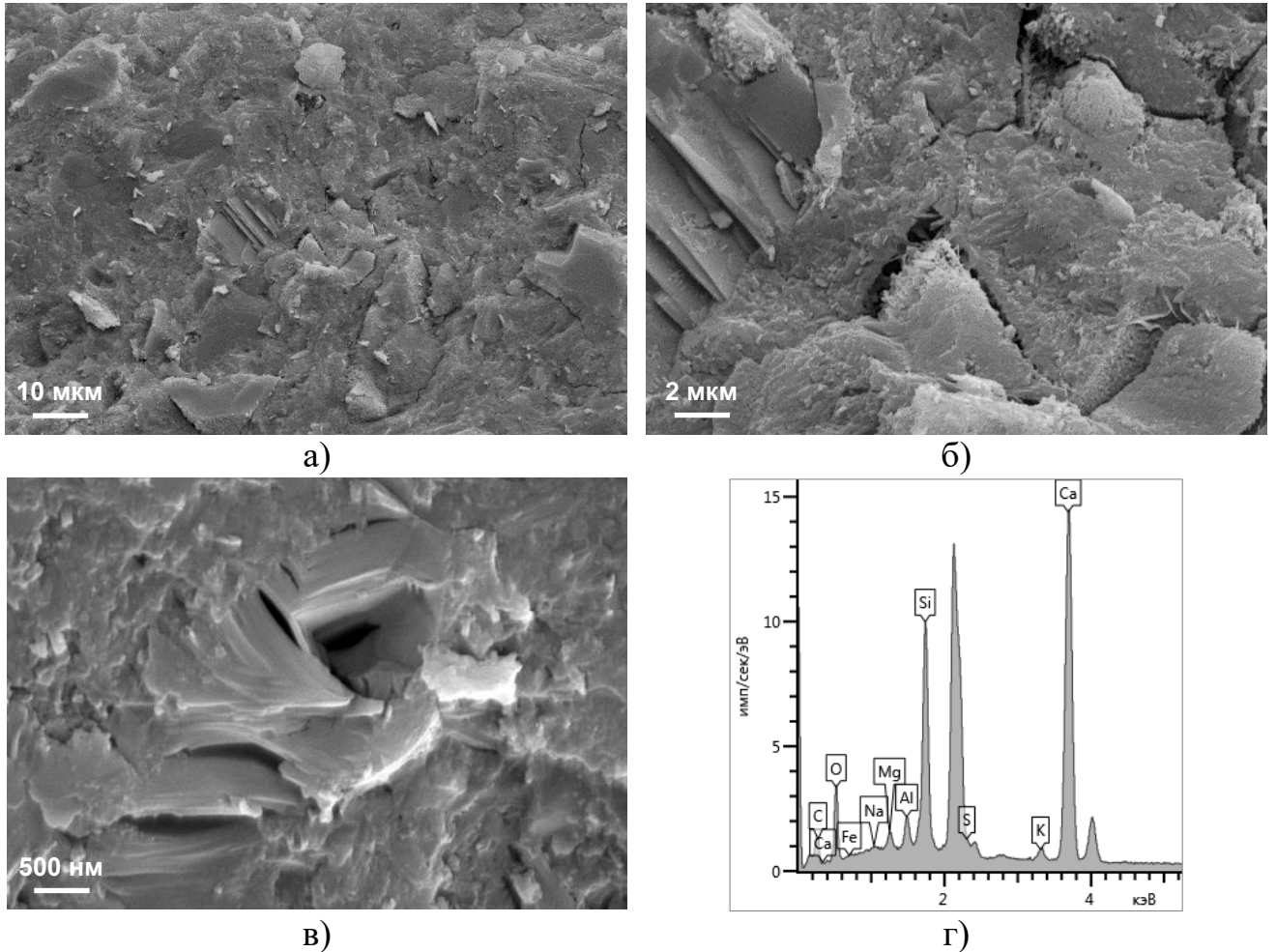


Рисунок 3.17 – Микроструктура цементного камня в возрасте 28 суток с добавкой ПКЭ: а) – при 1000-кратном увеличении, б) – при 5000-кратном увеличении, в) – при 20000-кратном увеличении, г) – результаты рентгеноспектрального микроанализа ($\text{Ca/Si}=2,0$)

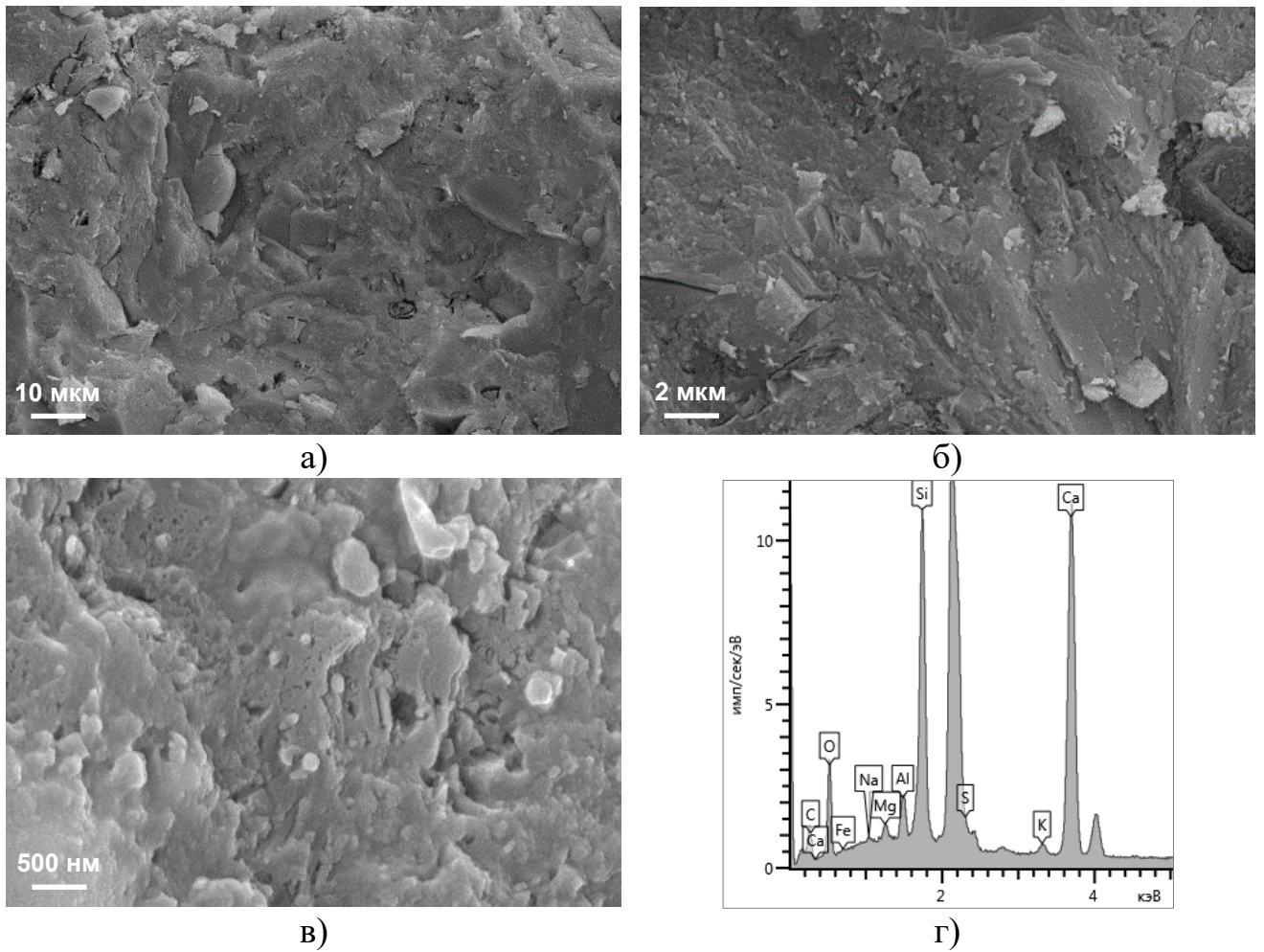


Рисунок 3.18 – Микроструктура цементного камня в возрасте 28 суток с комплексной добавкой: а) – при 1000-кратном увеличении, б) – при 5000-кратном увеличении, в) – при 20000-кратном увеличении, г) – результаты рентгеноспектрального микроанализа ($\text{Ca/Si}=1,4$)

3.6 Выводы по 3 главе

1. Выполнен выбор наиболее эффективных и реологически совместимых компонентов комплексной органоминеральной добавки для самоуплотняющихся бетонов. По результатам исследования микрокремнезёмов различных заводов ферросплавного производства выявлено, что наибольшей пуццолановой активностью и эффективностью в цементных системах обладает микрокремнезём МК-85 Новолипецкого металлургического комбината. По результатам исследования поликарбоксилатных суперпластификаторов с различной молекулярной структурой установлено, что наибольшей реологической эффективностью в самоуплотняющихся смесях с микрокремнезёмом обладает суперпластификатор Sika ViscoCrete 25 HE-C.

2. Установлены закономерности процессов гидратации портландцемента, формирования фазового состава, структуры и свойств цементного камня в присутствии компонентов комплексной органоминеральной добавки. Выявлено, что комплексное использование добавок микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора приводит к ускорению процессов гидратации цемента в возрасте 1 суток и снижению в цементном камне количества непрореагировавших минералов алита – на 13 %, белита – на 10 %, браунмиллерита – на 10 %, трехкальциевого алюмината – на 24 %, а также повышению содержания портландита на 5 % и эттрингита – на 14 %, что позволяет компенсировать замедляющий эффект поликарбоксилатного суперпластификатора на рост ранней прочности цементного камня. В возрасте 28 суток использование комплексной добавки приводит к формированию структуры цементного камня с пониженным содержанием портландита на 40 %, эттрингита на 11 % и повышенным содержанием аморфизированных низкоосновных гидросиликатов кальция на 18 %. При этом происходит значительное уплотнение структуры цементного камня, снижение его капиллярной пористости на 17 % и повышение прочностных характеристик на 24 %.

3. По результатам энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа выявлено, что использование комплексной добавки приводит к уменьшению основности C-S-H геля в возрасте 28 суток. Если в цементном камне с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора преобладают высокоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (II) с отношением Ca/Si=1,6...2,0, то при использовании комплексной добавки формируются более прочные и устойчивые низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) с отношением Ca/Si=1,1...1,5.

4. Полученные результаты исследований показали, что совместное использование микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора в качестве комплексной добавки в цементные системы приводит к синергическому эффекту и позволяет значительно улучшить структуру цементного камня и повысить его физико-механические свойства, которые невозможно достигнуть при раздельном введении добавок.

ГЛАВА 4 ПОДБОР СОСТАВА КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОНОВ

В данной главе приведены результаты математического моделирования изменения структуры и физико-механических характеристик самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов с комплексной добавкой на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма, с помощью которых разработан наиболее рациональный состав комплексной органоминеральной добавки для самоуплотняющихся бетонов.

4.1 Математическое моделирование свойств мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов с комплексной органоминеральной добавкой

Для определения наиболее эффективного состава комплексной органоминеральной добавки были проведены исследования влияния поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма на формирование структуры и свойства мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов [218].

Исследования влияния добавок суперпластификатора и микрокремнезёма проводились на мелкозернистых самоуплотняющихся бетонных смесях при соотношении Ц:П = 1:2 как на растворной составляющей тяжелого бетона, определяющей при прочих равных условиях его физико-механические и эксплуатационные характеристики.

По результатам исследований, представленных в главе 3, в качестве комплексной органоминеральной добавки выбраны высокодисперсный микрокремнезём МК-85 НЛМК и суперпластификатор на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров Sika ViscoCrete 25 HE-C.

Для выявления общих закономерностей структурообразования цементных систем в присутствии модифицирующих добавок и определения наиболее

эффективных состава комплексной органоминеральной добавки был спланирован двухфакторный эксперимент.

Содержание поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма варьировалось в пределах, приведённых в таблице 4.1:

– X_1 – количество поликарбоксилатного суперпластификатора Sika ViscoCrete 25 HE-C в % от массы вяжущего – от 0,4 до 1,2 %.

– X_2 – количество микрокремнезёма МК-85 НЛМК в % от массы вяжущего, вводимое взамен части цемента – от 5 до 15 %.

Таблица 4.1 – Характеристики и уровни варьирования изменяемых факторов

№ п/п	Наименование фактора	Обозначение	Уровни варьирования фактора			Интервал варьирования
			-1	0	+1	
1	Дозировка суперпластификатора, % от массы цемента	X_1	0,4	0,8	1,2	0,4
2	Дозировка микрокремнезёма, % от массы цемента	X_2	5	10	15	5

Для уточнения регрессионных зависимостей также исследованы контрольные составы мелкозернистых бетонов, не содержащие добавок суперпластификатора и микрокремнезёма.

В качестве откликов двухфакторного эксперимента рассматривались: водоцементное отношение самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей (В/Ц); предел прочности при сжатии мелкозернистых бетонов в возрасте 2, 7 и 28 суток (R_2 , R_7 , R_{28}), предел прочности при изгибе мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток ($R_{изг}$), плотность (ρ) и открытая капиллярная пористость (P_o) образцов.

Количество воды затворения в исследуемых составах подбиралось из условия получения равноподвижных самоуплотняющихся смесей. Подвижность мелкозернистых самоуплотняющихся бетонных смесей оценивалась по величине их расплыва под действием собственного веса из конуса Хагермана (форма-конус от встряхивающего столика по ГОСТ 310.4-81 [41]). При этом диаметр расплыва

самоуплотняющихся смесей составлял 260-280 мм. После приготовления мелкозернистую бетонную смесь укладывали в формы без уплотнения.

Изучение физико-механических свойств мелкозернистых бетонов проводилось на образцах-балочках размером 40x40x160 мм. Контроль прочности при сжатии и изгибе мелкозернистых бетонов осуществлялся в возрасте 2, 7 и 28 суток твердения образцов в нормальных условиях по ГОСТ 310.4-81 [41]. Плотность мелкозернистых бетонов определялась с помощью гидростатического взвешивания в возрасте 28 суток по ГОСТ 12730.1-2020 [32]. Объем открытых капиллярных пор мелкозернистых бетонов определялся по объемному водопоглощению образцов по ГОСТ 12730.3-2020 [33].

План эксперимента и результаты испытаний мелкозернистых бетонов при соотношении Ц:П = 1:2 с различным содержанием добавок представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – План эксперимента и результаты испытаний мелкозернистых бетонов

№ п/п	Состав комплексной добавки		Распływ, мм	Среднее значение функции отклика						
	ПКЭ, % Вяж	МК, % Вяж		В/Ц	R ₂ , МПа	R ₇ , МПа	R ₂₈ , МПа	R _{изг} , МПа	ρ, кг/м ³	П _о , %
	X ₁	X ₂		Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇
1	–	–	200	0,64	12,6	22,6	31,6	5,6	1966	20,15
2		5	200	0,76	9,2	14,9	23,3	4,1	1840	22,75
3		10	200	0,88	6,7	10,3	18,1	3,2	1757	24,37
4		15	200	1,00	5,0	8,3	16,4	2,8	1692	26,06
5	0,4	–	280	0,46	31,8	44,9	55,2	7,8	2187	12,06
6		5	275	0,50	28,6	40,3	52,9	7,1	2138	12,19
7		10	270	0,54	24,9	37,8	51,6	6,9	2081	12,52
8		15	260	0,58	19,6	33,9	48,5	6,6	2028	13,38
9	0,8	–	270	0,39	39,0	55,1	72,3	9,9	2230	10,24
10		5	275	0,41	37,9	54,3	74,0	10,4	2206	9,90
11		10	280	0,43	34,5	52,3	72,9	11,0	2178	9,25
12		15	265	0,45	30,4	47,1	72,2	10,8	2149	8,92
13	1,2	–	265	0,37	33,8	49,6	68,0	9,5	2232	9,83
14		5	270	0,38	37,4	56,8	76,5	10,3	2228	9,15
15		10	280	0,39	36,1	55,2	79,6	11,0	2221	8,56
16		15	275	0,40	33,8	54,3	78,4	10,9	2219	7,72

Из таблицы 4.2 видно, что в составах без суперпластификатора (ПКЭ) (составы 1-4) не удалось получить самоуплотняющиеся смеси даже при очень высоком водоцементном отношении. Увеличение расплыва смесей свыше 200 мм привело к их значительному расслоению и водоотделению, что негативно отразилось на прочности и пористости бетонов.

Таким образом, данные составы без поликарбоксилатного суперпластификатора не учитывались при построении математических моделей изменения структуры и физико-механических характеристик мелкозернистых бетонов от исследуемых факторов.

4.2 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на водоцементное отношение мелкозернистых самоуплотняющихся бетонных смесей

По результатам статистической обработки экспериментальных данных (таблица 4.2) получена регрессионная математическая модель зависимости водоцементного отношения самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей от содержания добавок поликарбоксилатного суперпластификатора (X_1) и микрокремнезёма (X_2) в составе комплексной органоминеральной добавки.

При доверительной вероятности 95 % данная модель имеет вид:

$$В/Ц = 0,605 - 0,438X_1 + 0,011X_2 + 0,203X_1^2 - 0,0075X_1X_2 \quad (4.1)$$

Статистическая обработка результатов эксперимента и регрессионный анализ полученной модели (4.1) приведены в приложении Б.

На рисунке 4.1 представлена поверхность отклика водоцементного отношения самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма.

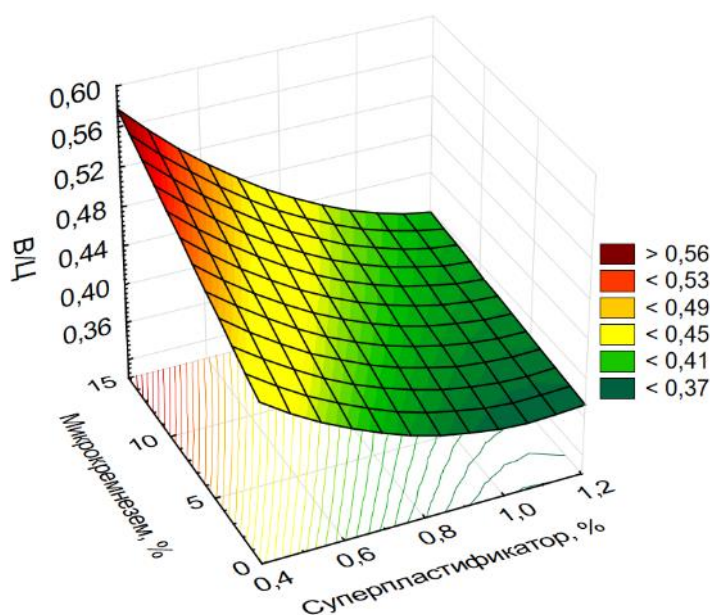


Рисунок 4.1 – Водоцементное отношение самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма

Анализ регрессионной модели водоцементного отношения (4.1) показывает, что увеличение дозировки поликарбоксилатного суперпластификатора с 0,4 % до 1,2 % благодаря его пластифицирующей способности позволяет снизить водопотребность равноподвижных смесей в составах, не содержащих микрокремнезём, на 20 %. В присутствии 15 % микрокремнезёма повышение дозировки суперпластификатора снижает водоцементное отношение равноподвижных смесей на 31 %. Замена цемента микрокремнезёмом из-за высокой удельной поверхности его частиц приводит к повышению водоцементного отношения смесей. Если в смесях с минимальной дозировкой суперпластификатора замена 15 % цемента микрокремнезёмом привела к увеличению В/Ц на 26 %, то с увеличением дозировки суперпластификатора влияние микрокремнезёма на водопотребность смесей постепенно снижается. При дозировке суперпластификатора 1,2 % добавление 15 % микрокремнезёма приводит лишь к незначительному увеличению В/Ц на 8 %. Минимальное водоцементное отношение самоуплотняющихся растворных смесей может быть достигнуто при содержании суперпластификатора 1,0-1,2 % и содержании

микрокремнезёма 0 % массы цемента. Повышение дозировки суперпластификатора более 1 % не приводит к существенному снижению водопотребности смесей и является избыточным, что связано с образованием на поверхности частиц цемента и его продуктов гидратации насыщенного адсорбционного мономолекулярного слоя.

4.3 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на прочность мелкозернистых бетонов при сжатии

По результатам статистической обработки экспериментальных данных (таблица 4.2) получены регрессионные математические модели зависимости прочности при сжатии мелкозернистых бетонов в возрасте 2, 7 и 28 суток от содержания добавок поликарбоксилатного суперпластификатора (X_1) и микрокремнезёма (X_2) в составе комплексной органоминеральной добавки.

При доверительной вероятности 95 % данные модели имеют вид:

$$R_2 = 16,1 + 51,0X_1 - 0,702X_2 - 29,4X_1^2 - 0,037X_1^2 + 0,975X_1X_2 \quad (4.2)$$

$$R_7 = 23,7 + 65,4X_1 - 0,697X_2 - 35,0X_1^2 - 0,039X_2^2 + 1,2X_1X_2 \quad (4.3)$$

$$R_{28} = 19,9 + 109,2X_1 - 0,392X_2 - 56,3X_1^2 - 0,043X_2^2 + 1,39X_1X_2 \quad (4.4)$$

Статистическая обработка результатов эксперимента и регрессионный анализ полученных моделей (4.2-4.4) приведены в приложении Б.

На рисунке 4.2, 4.3 и 4.4 представлены поверхности откликов прочности при сжатии мелкозернистых бетонов в возрасте 2, 7 и 28 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма.

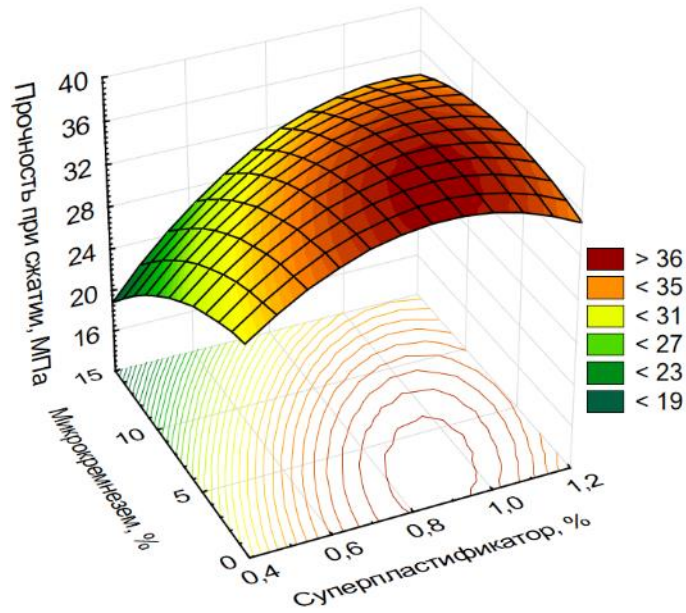


Рисунок 4.2 – Предел прочности при сжатии мелкозернистых бетонов в возрасте 2 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма

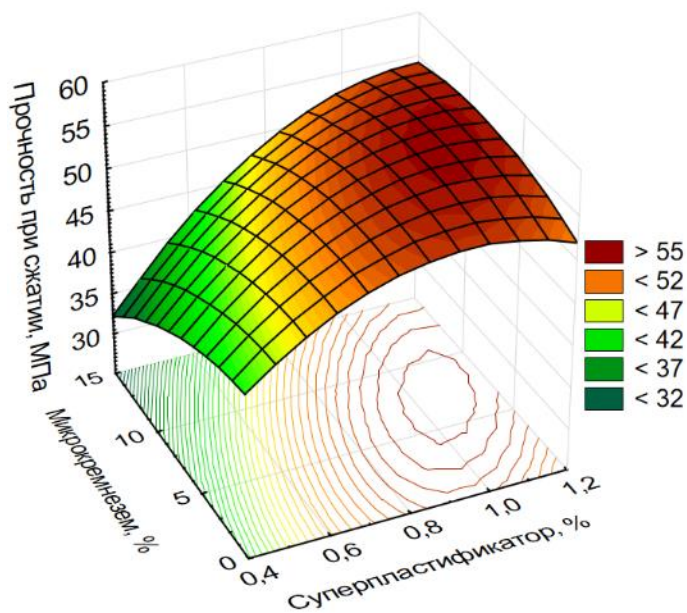


Рисунок 4.3 – Предел прочности при сжатии мелкозернистых бетонов в возрасте 7 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма

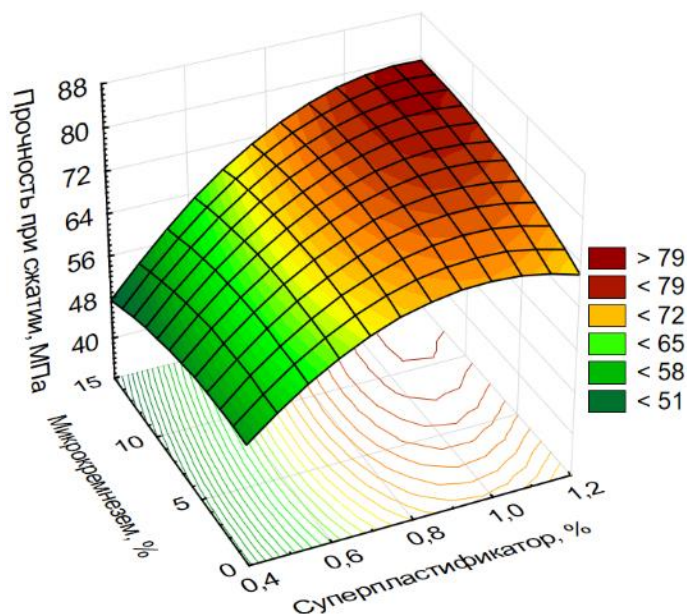


Рисунок 4.4 – Предел прочности при сжатии мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма

Анализ регрессионных моделей прочности мелкозернистых бетонов при сжатии (4.2-4.4) показывает, что увеличение дозировки поликарбоксилатного суперпластификатора с 0,4 % до 0,8 % в образцах, не содержащих микрокремнезём, позволяет повысить их прочность при сжатии в возрасте 2 суток на 20 %, в возрасте 7 суток – на 21 %, в возрасте 28 суток – на 32 %. Дальнейшее увеличение дозировки суперпластификатора с 0,8 % до 1,2 % в смесях без микрокремнезёма неэффективно в связи со снижением прочности образцов в возрасте 2 суток на 8 %, в возрасте 7 суток – на 3 %, в возрасте 28 суток – на 3 %. В присутствии 15 % микрокремнезёма повышение дозировки суперпластификатора с 0,4 % до 1,2 % приводит к увеличению прочности образцов в возрасте 2 суток на 79 %, в возрасте 7 суток – на 67 % и в возрасте 28 суток – на 72 %. Установлено, что в образцах с минимальной дозировкой суперпластификатора замена 15 % цемента микрокремнезёмом привела к падению прочности мелкозернистых бетонов на 40, 27 и 15 % соответственно. С увеличением дозировки суперпластификатора негативное влияние микрокремнезёма на прочность образцов постепенно снижается. Если при

дозировке суперпластификатора 0,8 % добавление 15 % микрокремнезёма приводит к снижению прочности мелкозернистых бетонов в возрасте 2 суток на 18 %, в возрасте 7 суток – на 9 %, в возрасте 28 суток прочность увеличивается на 1 %. То при дозировке суперпластификатора 1,2 % в возрасте 2 суток уже наблюдается снижение прочности бетонных образцов на 3 %, в возрасте 7 суток – повышение прочности на 4 %, в возрасте 28 суток – повышение прочности на 14 %. Максимальная прочность при сжатии мелкозернистых бетонов в возрасте 2 суток может быть достигнута при содержании суперпластификатора 0,8-1,0 % и содержании микрокремнезёма 0-5 % массы цемента, в возрасте 7 суток – при содержании суперпластификатора 0,9-1,1 % и содержании микрокремнезёма 5-10 % массы цемента, в возрасте 28 суток – при содержании суперпластификатора 1,0-1,2 % и содержании микрокремнезёма 10-15 % массы цемента.

4.4 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на прочность мелкозернистых бетонов при изгибе

По результатам статистической обработки экспериментальных данных (таблица 4.2) получены регрессионная математическая модель зависимости прочности при изгибе мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток от содержания добавок поликарбоксилатного суперпластификатора (X_1) и микрокремнезёма (X_2) в составе комплексной органоминеральной добавки.

При доверительной вероятности 95 % данная модель имеют вид:

$$R_{\text{изг}} = 1,14 + 20,15X_1 - 0,085X_2 - 11,0X_1^2 - 0,004X_2^2 + 0,218X_1X_2 \quad (4.5)$$

Статистическая обработка результатов эксперимента и регрессионный анализ полученной модели (4.5) приведены в приложении Б.

На рисунке 4.5 представлена поверхность отклика прочности при изгибе мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма.

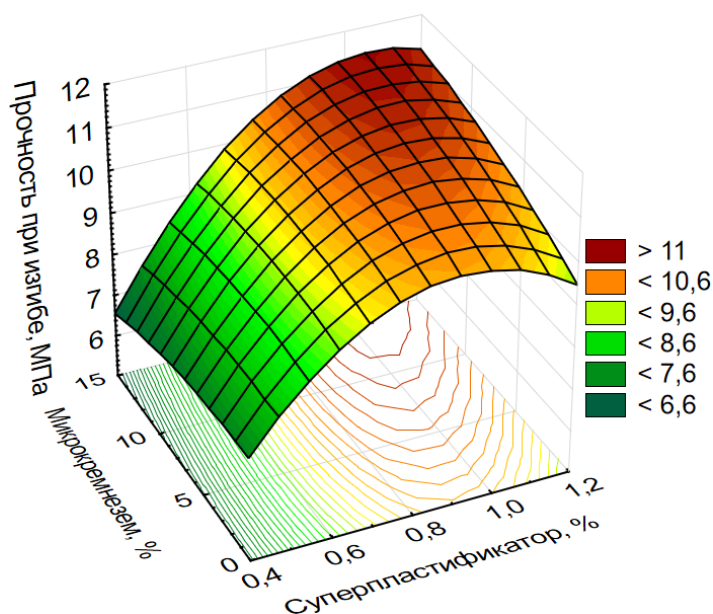


Рисунок 4.5 – Предел прочности при изгибе мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма

Анализ регрессионной модели прочности мелкозернистых бетонов при изгибе (4.5) показывает, что увеличение дозировки поликарбоксилатного суперпластификатора с 0,4 % до 0,8 % в образцах, не содержащих микрокремнезём, позволяет повысить их прочность при изгибе в возрасте 28 суток на 34 %. Дальнейшее увеличение дозировки суперпластификатора с 0,8 % до 1,2 % в смесях без микрокремнезёма неэффективно в связи со снижением прочности при изгибе на 8 %. В присутствии 15 % микрокремнезёма повышение дозировки суперпластификатора с 0,4 % до 0,8 % приводит к увеличению прочности образцов при изгибе в возрасте 28 суток на 61 %, а при повышении дозировки суперпластификатора с 0,8 % до 1,2 % наблюдается увеличение прочности на 6 %. Установлено, что в образцах с минимальной дозировкой суперпластификатора замена 15 % цемента микрокремнезёмом приводит к снижению прочности мелкозернистых бетонов при изгибе на 14 %. С увеличением дозировки суперпластификатора наблюдается позитивное влияние микрокремнезёма на прочность мелкозернистых бетонов при изгибе. Если при дозировке суперпластификатора 0,8 % добавление 15 % микрокремнезёма

приводит к повышению прочности бетона при изгибе на 4 %, то при дозировке суперпластификатора 1,2 % наблюдается повышению прочности уже на 19 %. Максимальная прочность при изгибе мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток может быть достигнута при содержании суперпластификатора 1,0 % и содержании микрокремнезёма 10-15 % массы цемента.

4.5 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на плотность мелкозернистых бетонов

По результатам статистической обработки экспериментальных данных (таблица 4.2) получена регрессионная математическая модель зависимости плотности мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток от содержания добавок поликарбоксилатного суперпластификатора (X_1) и микрокремнезёма (X_2) в составе комплексной органоминеральной добавки.

При доверительной вероятности 95 % данная модель имеет вид:

$$\rho = 2093 + 294,1X_1 - 15,1X_2 - 150,0X_1^2 - 0,023X_2^2 + 12,2X_1X_2 \quad (4.6)$$

Статистическая обработка результатов эксперимента и регрессионный анализ полученной модели (4.6) приведены в приложении Б.

На рисунке 4.6 представлена поверхность отклика плотности мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма.

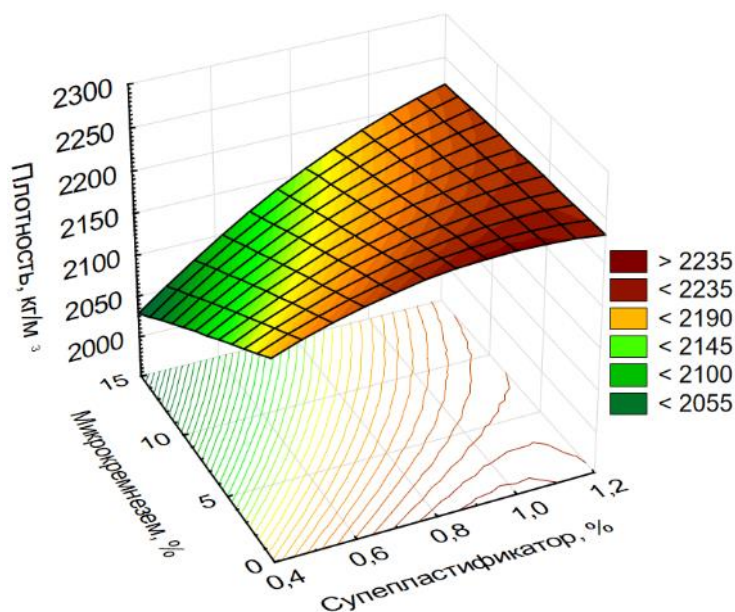


Рисунок 4.6 – Плотность мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма

Анализ регрессионной модели плотности образцов в возрасте 28 суток (4.6) показывает, что увеличение дозировки поликарбоксилатного суперпластификатора с 0,4 % до 1,2 % в образцах, не содержащих микрокремнезём, позволяет повысить плотность мелкозернистых бетонов на 2 %. В присутствии 15 % микрокремнезёма повышение дозировки суперпластификатора повышает плотность мелкозернистых бетонов на 9 %. Замена цемента микрокремнезёмом из-за повышения водопотребности цементного теста приводит к снижению плотности образцов. Если в смесях с минимальной дозировкой суперпластификатора замена 15 % цемента микрокремнезёмом привела к снижению плотности на 7 %, то с увеличением дозировки суперпластификатора влияние микрокремнезёма на уменьшение плотности постепенно снижается. При дозировке суперпластификатора 1,2 % добавление 15 % микрокремнезёма приводит лишь к незначительному снижению плотности на 0,5 %. Максимальная плотность мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток может быть достигнута при содержании суперпластификатора 0,8-1,2 % и содержании микрокремнезёма 0 % массы цемента.

4.6 Влияние состава комплексной органоминеральной добавки на капиллярную пористость мелкозернистых бетонов

По результатам статистической обработки экспериментальных данных (таблица 4.2) получена регрессионная математическая модель зависимости открытой капиллярной пористости мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток от содержания добавок поликарбоксилатного суперпластификатора (X_1) и микрокремнезёма (X_2) в составе комплексной органоминеральной добавки.

При доверительной вероятности 95 % данная модель имеет вид:

$$P_0 = 16,4 - 13,5X_1 + 0,147X_2 + 6,87X_1^2 + 0,002X_2^2 - 0,28X_1X_2 \quad (4.7)$$

Статистическая обработка результатов эксперимента и регрессионный анализ полученной модели (4.7) приведены в приложении Б.

На рисунке 4.7 представлена поверхность отклика открытой капиллярной пористости мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма.

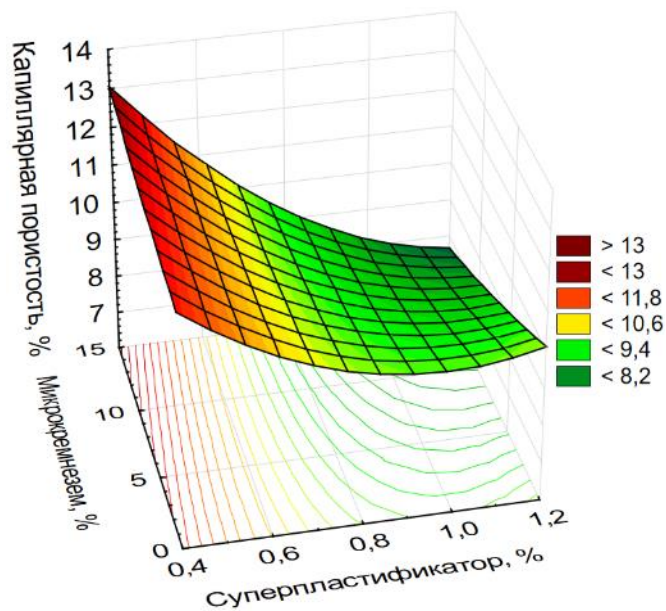


Рисунок 4.7 – Открытая капиллярная пористость мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток в зависимости от содержания в комплексной добавке поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма

Анализ регрессионной модели открытой капиллярной пористости образцов показывает, что увеличение дозировки поликарбоксилатного суперпластификатора с 0,4 % до 0,8 % в образцах, не содержащих микрокремнезём, позволяет снизить объём открытых капиллярных пор на 17 %. Однако дальнейшее увеличение дозировки суперпластификатора с 0,8 % до 1,2 % в смесях без микрокремнезёма не приводит к снижению пористости образцов. В присутствии 15 % микрокремнезёма повышение дозировки суперпластификатора с 0,4 % до 1,2 % приводит к снижению капиллярной пористости образцов на 41 %. Установлено, что в образцах с минимальной дозировкой суперпластификатора замена 15 % цемента микрокремнезёмом привела к повышению капиллярной пористости мелкозернистых бетонов на 8 %. С увеличением дозировки суперпластификатора наблюдается позитивное влияние микрокремнезёма на снижение пористости образцов за счет его микронаполняющего эффекта. Если при дозировке суперпластификатора 0,8 % добавление 15 % микрокремнезёма приводит к снижению капиллярной пористости бетона на 7 %, то при дозировке суперпластификатора 1,2 % наблюдается снижение объёма открытых капиллярных пор уже на 24 %. Минимальная капиллярная пористость мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток может быть достигнута при содержании суперпластификатора 1,2 % и содержании микрокремнезёма 15 % массы цемента.

Полученные результаты исследований показали эффективность применения комплексной органоминеральной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и высокодисперсного микрокремнезёма для улучшения физико-механических характеристик мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов. Комплексная добавка улучшает не только реологические свойства мелкозернистой бетонной смеси, но и позволяет снизить общую пористость и перевести часть открытой капиллярной пористости бетонов в условно-замкнутую, тем самым повысить морозостойкость бетонов [61; 63].

В рамках экспериментального исследования для приготовления самоуплотняющихся бетонных смесей, с точки зрения повышения ранней и

проектной прочности бетона и снижения его пористости, наиболее рациональным является состав органоминеральной добавки при дозировке поликарбоксилатного суперпластификатора Sika ViscoCrete 25 HE-C в количестве 1 % массы вяжущего и дозировке высокодисперсного микрокремнезёма МК-85 НЛМК в количестве 10 % массы вяжущего.

4.7 Выводы по 4 главе

1. По результатам математического моделирования получены регрессионные зависимости влияния компонентов комплексной органоминеральной добавки на структуру и физико-механические характеристики мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов, с помощью которых разработан наиболее рациональный состав комплексной органоминеральной добавки для самоуплотняющихся бетонов.

2. Установлено, что минимальное водоцементное отношение самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей может быть достигнуто при дозировке суперпластификатора в количестве 1 % массы вяжущего. Повышение содержания суперпластификатора более 1 % не приводит к существенному снижению водопотребности смесей и является избыточным, что связано с образованием на поверхности частиц цемента и его продуктов гидратации насыщенного адсорбционного мономолекулярного слоя пластификатора.

3. Максимальная прочность при сжатии мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов в возрасте 2 суток может быть достигнута при содержании суперпластификатора 0,8 % и содержании микрокремнезёма 5 % массы цемента. Дальнейшее увеличение дозировки суперпластификатора и микрокремнезёма неэффективно в связи со снижением ранней прочности бетонов. В возрасте 28 суток максимальная прочность при сжатии и максимальная прочность при изгибе мелкозернистых бетонов достигается при содержании

суперпластификатора 1 % и содержании микрокремнезёма 10-15 % массы цемента.

4. Отмечено позитивное влияние суперпластификатора и микрокремнезёма на снижение капиллярной пористости мелкозернистых бетонов. Минимальная капиллярная пористость мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток может быть достигнута при содержании суперпластификатора 1,2 % и содержании микрокремнезёма 15 % массы цемента.

5. В рамках экспериментального исследования для приготовления самоуплотняющихся бетонных смесей, с точки зрения повышения ранней и проектной прочности бетона и снижения его пористости, наиболее рациональным является состав органоминеральной добавки при дозировке поликарбоксилатного суперпластификатора Sika ViscoCrete 25 HE-C в количестве 1 % массы вяжущего и дозировке микрокремнезёма МК-85 НЛМК в количестве 10 % массы вяжущего.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И БЕТОНОВ С КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ

В данной главе выполнена разработка рациональных составов самоуплотняющихся бетонных смесей с комплексной органоминеральной добавкой и изучены физико-механические и эксплуатационные характеристики бетонов на их основе.

5.1 Подбор состава самоуплотняющихся бетонных смесей

Одной из основных задач подбора рациональных составов бетонных смесей является определение соотношения компонентов, обеспечивающего минимальный расход цемента при обеспечении требуемых проектных свойств бетона.

Для получения высокоподвижных самоуплотняющихся бетонных смесей нужно учитывать, чтобы объём цементного теста превышал объём пустот между зёрнами заполнителя для обеспечения необходимой раздвижки зёрен и снижения трения между ними.

С целью минимизации расхода цемента на первом этапе выполнен подбор расходов крупного и мелкого заполнителей в составе самоуплотняющихся бетонных смесей из условия обеспечения минимальной пустотности заполнителей и достижения наибольшей подвижности бетонной смеси при фиксированном объёме цементного теста (т.е. максимальной толщины прослойки цементного геля между ними).

В качестве крупного заполнителя использовался щебень из плотных горных пород фракции 5-20 мм (содержание фракции 5-10 мм – 40 %, фракции 10-20 мм – 60 % по массе). Истинная и насыпная плотность щебня составляли 3,0 и 1,56 г/см³, пустотность – 48 %.

В качестве мелкого заполнителя применялся природный кварцевый песок с модулем крупности 1,9 и гранулометрическим составом (0-0,315 мм – 35 %, 0,315-0,63 мм – 40 %, 0,63-2,5 мм – 25 %). Истинная и насыпная плотность песка составляли 2,65 и 1,51 г/см³, пустотность – 43 %.

Для выбора наиболее рационального соотношения заполнителей построена зависимость их пустотности от доли песка в смеси заполнителей (рисунок 5.1).

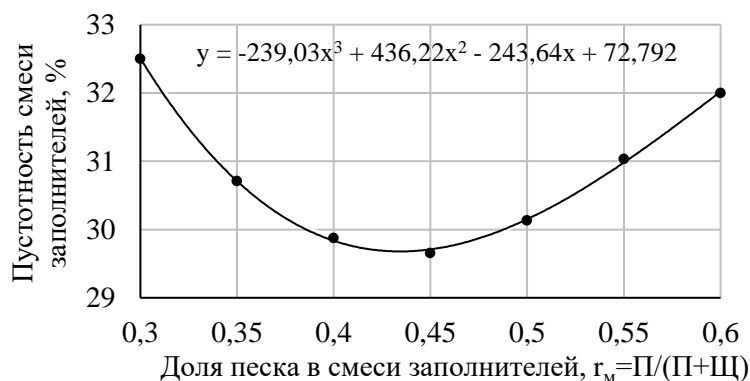


Рисунок 5.1 – Пустотность смеси заполнителей в зависимости от содержания песка и щебня.

Установлено, что для применяемых заполнителей максимальная плотность упаковки и минимальная пустотность смеси заполнителей достигается при массовой доле песка $r_M = \frac{П}{П+Щ} = 0,45$ (доле песка по объёму $r = 0,48$). При этом минимальный объём пустот смеси заполнителей составляет $V_{пуст} = 297$ л/м³. При повышении доли песка в смеси заполнителей до значения $r_M = 0,50$ объём пустот увеличивается на 1,6 %. При уменьшении доли песка до значения $r_M = 0,40$ пустотность смеси заполнителей увеличивается на 0,7 %. Повышение пустотности заполнителей будет приводить к необходимости увеличения растворной составляющей, что в свою очередь приведет к перерасходу остальных компонентов бетонной смеси и повышению ее стоимости.

Для уточнения содержания крупного и мелкого заполнителей в составе самоуплотняющихся бетонных смесей исследована удобоукладываемость самоуплотняющихся бетонных смесей и физико-механические свойства бетонов при фиксированном объёме цементного теста, но разном соотношении

заполнителей. Подбор составов самоуплотняющихся бетонных смесей осуществлялся по ГОСТ 27006-2019 [37] с учетом требований к соотношению компонентов самоуплотняющихся бетонных смесей ГОСТ Р 59714-2021 [51] и Европейских рекомендаций по самоуплотняющемуся бетону (The European Guidelines for Self Compacting Concrete) [220].

Расход вяжущего в составах самоуплотняющихся бетонных смесей был равен 550 кг/м^3 , расход воды – 170 кг/м^3 ($V/C=0,31$). При этом объём цементного теста составлял 350 л/м^3 . Данного объёма цементного теста достаточно для заполнения пустот между зёрнами заполнителей ($V_{\text{пуст}}=297 \text{ л/м}^3$) и формирования необходимой прослойки цементного теста на их поверхности, снижающей трение между частицами заполнителя и повышающей способность бетонной смеси к самоуплотнению. Уменьшение объёма цементного теста менее 350 л/м^3 приведет к снижению раздвижки зёрен заполнителей и увеличению трения между ними. Подвижность системы будет недостаточной для получения самоуплотняющихся бетонных смесей. Как следствие, для увеличения подвижности потребуется повышенный расход суперпластификатора.

Исследуемые составы самоуплотняющихся бетонных смесей и их свойства приведены в таблице 5.1. Соотношение песка и щебня в бетонных смесях варьировалось в пределах $r_m=0,40; 0,45; 0,50$ по массе (по объёму $r=0,43; 0,48; 0,53$).

Таблица 5.1 – Составы и свойства бетонных смесей с различным соотношением песка и щебня

№ п/п	Доля песка r_m	Состав бетонной смеси, кг/м^3					В/Ц	Распływ конуса, мм	Вязкость t_{500} , с
		Ц	П	Щ	В	ПКЭ			
1	0,40	550	736	1104	170	5,5	0,31	725	7,9
2	0,45		828	1012				730	8,1
3	0,50		920	920				680	9,2

На рисунке 5.2 показан внешний вид самоуплотняющихся бетонных смесей с различным соотношением заполнителей.

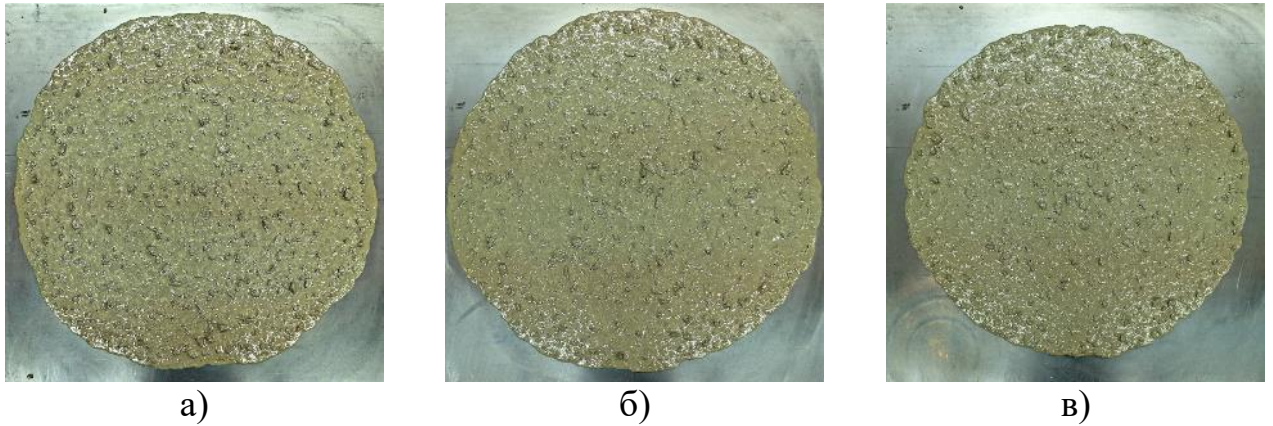


Рисунок 5.2 – Внешний вид самоуплотняющихся бетонных смесей с различным содержанием песка и щебня: а – $r_M=0,40$; б – $r_M=0,45$; в – $r_M=0,50$

На рисунке 5.3 представлены результаты определения подвижности бетонных смесей.

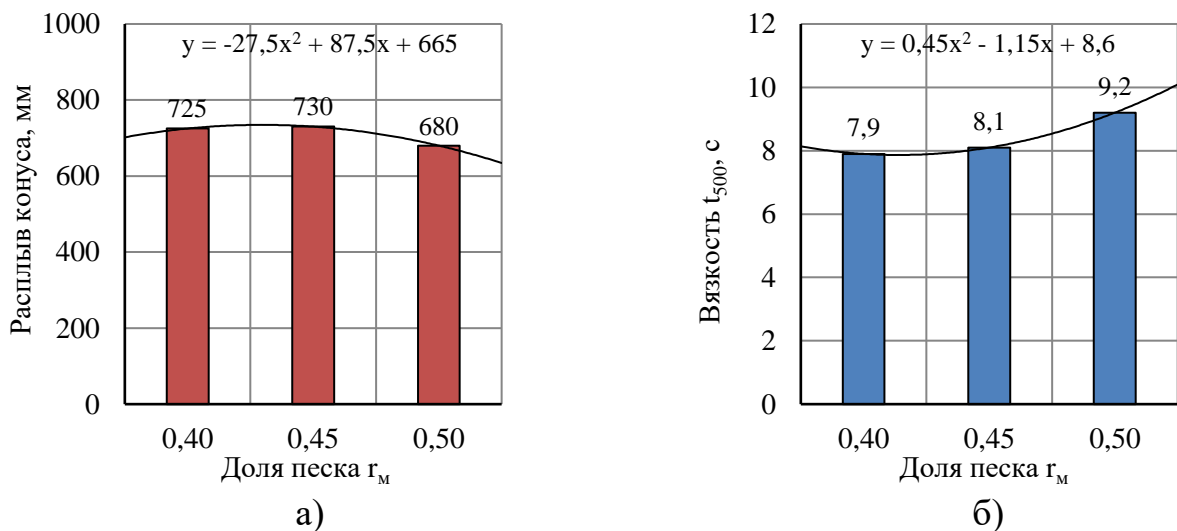


Рисунок 5.3 – Распływ конуса (а) и вязкость t_{500} (б) самоуплотняющихся бетонных смесей в зависимости от содержания песка и щебня

По результатам определения подвижности установлено, что полученные бетонные смеси обладают высокой текучестью с расплывом конуса 680-730 мм, что соответствует марке по удобоукладываемости РК2, не требующей виброуплотнения бетонных смесей, в соответствии с ГОСТ Р 59714-2021/EN 206:2013. Отмечено, что при доле песка $r_M=0,45$ наблюдается наилучшая удобоукладываемость бетонной смеси (рисунок 5.3), что согласуется с

результатами определения минимальной пустотности смеси заполнителей (рисунок 5.1). Снижение количества песка до значения $r_m=0,40$, несмотря на уменьшение удельной поверхности заполнителей и снижение водопотребности смеси, не приводит к повышению подвижности бетонной смеси. Это связано с расходом цемента на заполнение образовавшихся пустот в смеси заполнителей, а также с уменьшением раздвижки зёрен щебня, т.к. за счет снижения расхода песка уменьшается объём растворной составляющей бетонной смеси. При этом уменьшение количества мелкой фракции приводит к небольшому водоотделению бетонной смеси (рисунок 5.2а). При увеличении доли песка до значения $r_m=0,50$ наблюдается резкое увеличение вязкости и снижение подвижности бетонной смеси (рисунок 5.3). Это связано с увеличением удельной поверхности заполнителей и снижением толщины прослойки цементного геля между ними.

В таблице 5.2 представлены физико-механические свойства самоуплотняющихся бетонов с различным соотношением заполнителей.

Таблица 5.2 – Свойства бетонов с различным содержанием песка и щебня

№ п/п	Доля песка r_m	Предел прочности при сжатии, МПа			Плотность бетона, кг/м ³	Водопоглощение, %	
		1 сутки	2 сутки	28 суток		W_M	W_O
1	0,40	20,3	52,0	74,1	2515	3,8	9,6
2	0,45	20,9	52,5	74,9	2495	3,7	9,2
3	0,50	19,9	48,0	70,0	2463	3,7	9,1

На рисунке 5.4 показана прочность самоуплотняющихся бетонов в зависимости от соотношения песка и щебня в возрасте 1, 2 и 28 суток.

Установлено, что наибольшая прочность бетона достигается при доле песка $r_m=0,45$. Уменьшение количества песка до значения $r_m=0,40$ приводит к снижению прочности бетона на 3 % на 1 сутки твердения образцов и на 1 % – на 28 суток. При увеличении доли песка до значения $r_m=0,50$ наблюдается снижение прочности бетона на 5 % на 1 сутки и на 7 % – на 28 суток твердения образцов.

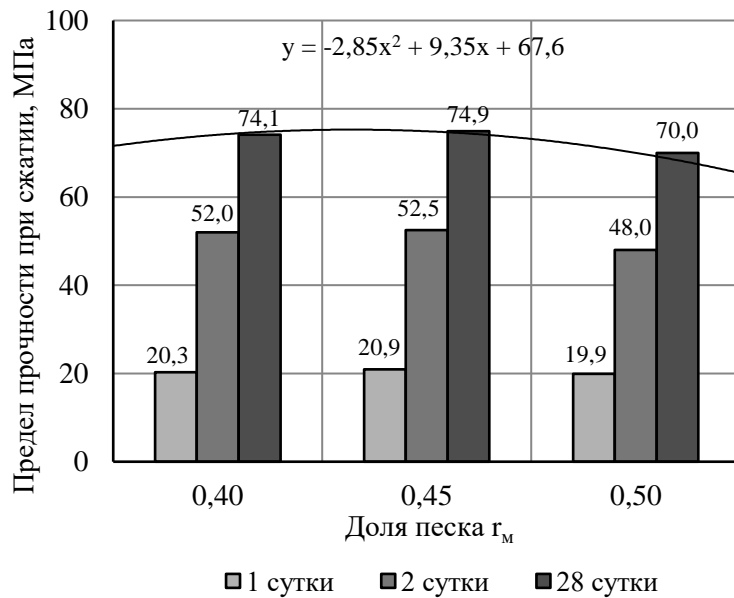


Рисунок 5.4 – Прочность бетонов в зависимости от содержания песка и щебня

На рисунке 5.5 показаны результаты определения плотности и капиллярной пористости бетонов в возрасте 28 суток с различным содержанием песка и щебня.

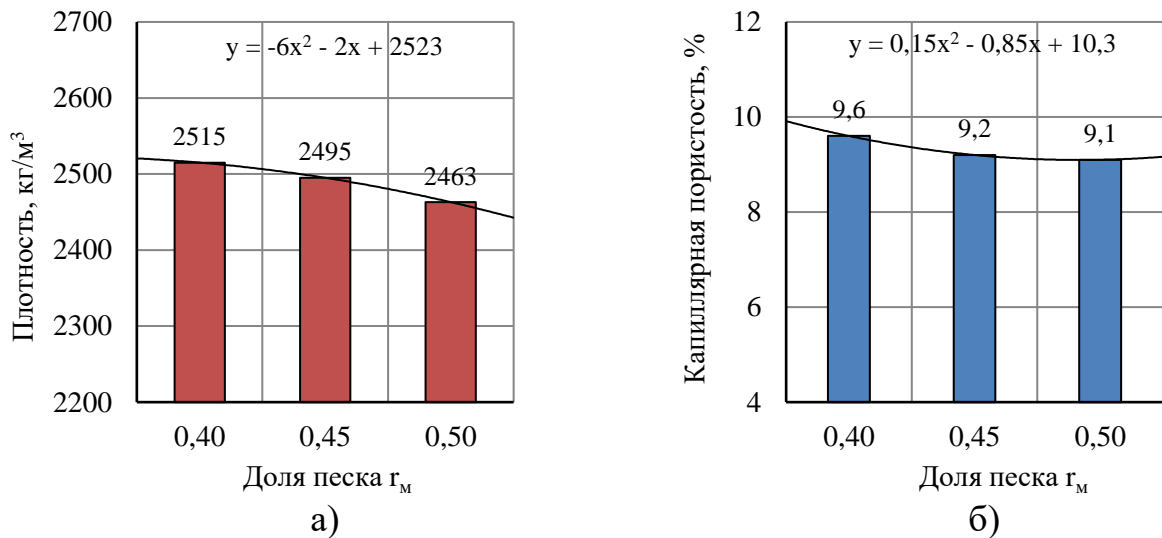


Рисунок 5.5 – Плотность (а) и капиллярная пористость (б) бетонов в возрасте 28 суток в зависимости от содержания песка и щебня

Анализ средней плотности бетонных образцов показывает, что увеличение доли песка и уменьшение количества щебня приводит к снижению плотности бетонов. Это связано с более низкой истинной плотностью песка ($\rho=2,65$ г/см³) по сравнению с плотностью частиц щебня ($\rho=3,0$ г/см³). Также известно, что

мелкозернистый песок обладает повышенным воздухововлечением, что в свою очередь может приводить к снижению плотности бетонов.

По результатам определения объёмного водопоглощения бетонов в возрасте 28 суток установлено, что увеличение доли песка приводит к повышению однородности самоуплотняющихся бетонных смесей и снижению капиллярной пористости бетонов. В частности, увеличение доли песка с $r_m=0,40$ до $r_m=0,45$ позволяет снизить капиллярную пористость бетонов на 4 %. При дальнейшем увеличении доли песка с $r_m=0,45$ до $r_m=0,50$ наблюдается снижение капиллярной пористости бетонов на 1 %.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что наиболее эффективным соотношением крупного и мелкого заполнителей в составе самоуплотняющейся бетонной смеси, при котором наблюдается минимальная пустотность смеси заполнителей, достигается наилучшая удобоукладываемость бетонной смеси и наибольшая прочность бетонов, является соотношение $r_m=0,45$. Уменьшение количества песка приводит к ухудшению структуры, расслоению и водоотделению бетонной смеси. При увеличении доли песка наблюдается увеличение вязкости и снижение подвижности бетонной смеси.

5.2 Влияние комплексной органоминеральной добавки на свойства самоуплотняющихся бетонных смесей

На следующем этапе исследовано влияние комплексной органоминеральной добавки на свойства самоуплотняющихся бетонных смесей и бетонов.

Исследования выполнялись на составе самоуплотняющейся бетонной смеси с наиболее рациональным соотношением крупного и мелкого заполнителя из предыдущего раздела. Дозировки модифицирующих добавок были приняты на основании ранее проведенных исследований, изложенных в главе 4. Расход микрокремнезёма составлял 10 % от массы цемента. Расход поликарбоксилатного

суперпластификатора составлял 1 % от общей массы вяжущего. Количество воды затворения в составах подбиралось из условия получения самоуплотняющихся бетонных смесей с маркой по удобоукладываемости РК2 по ГОСТ Р 59714-2021 [51], не требующей виброуплотнения бетонных смесей при укладке.

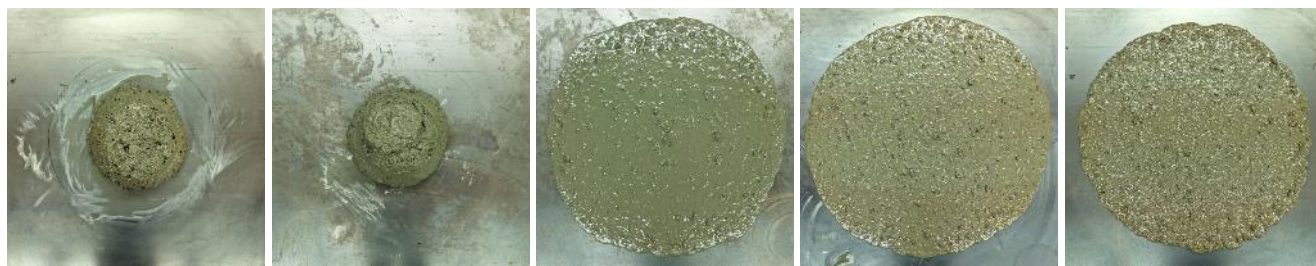
Для сравнения свойств самоуплотняющихся бетонов с комплексной добавкой на основе микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора приготовлен состав бетонной смеси с органоминеральным модификатором МБ 10-01 ТУ 5743-083-46854090-98. Данный органоминеральный модификатор МБ представляет собой порошкообразный продукт с насыпной плотностью 800 кг/м³, состоящий из гранул размером от 2 до 400 мкм. Минеральная часть модификатора (90 %) представлена конденсированным микрокремнезёмом, а органическая часть (10 %) содержит суперпластификатор на основе сульфированных нафталинформальдегидных поликонденсатов и регулятор твердения [92; 93]. Также был приготовлен контрольный состав бетонной смеси без модифицирующих добавок с маркой по подвижности П4.

Составы и свойства бетонных смесей приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Составы и свойства бетонных смесей с модифицирующими добавками

№ п/п	Состав	Содержание компонентов, кг/м ³							В/Вяж	Осадка конуса, мм	Распływ конуса, мм	Вязкость t ₅₀₀ , с
		Ц	МБ	ПКЭ	МК	П	Щ	В				
1	Без добавок	550	–	–	–	621	1012	248	0,45	170	–	–
2*	МБ*	500	55,5	–	–	778	951	200	0,36	180	–	–
2	МБ	500	111	–	–	729	891	220	0,36	–	710	5,8
3	ПКЭ	550	–	5,5	–	828	1012	170	0,31	–	730	8,0
4	КД	500	–	5,5	50	819	1001	170	0,31	–	690	8,2

На рисунке 5.6 показан внешний вид бетонных смесей с модифицирующими добавками.



а) б) в) г) д)

Рисунок 5.6 – Внешний вид бетонных смесей с модифицирующими добавками:

а – состав 1 (Б/Д); б – состав 2* (МБ*); в – состав 2 (МБ);

г – состав 3 (ПКЭ); д – состав 4 (КД)

По результатам определения подвижности бетонных смесей (таблица 5.3) установлено, что получение самоуплотняющихся смесей возможно лишь с использованием пластифицирующих добавок. В составе без добавок (состав 1) даже при высоком содержании цементного теста 425 л/м^3 бетонная смесь имеет осадку конуса лишь 170 мм (марка по подвижности П4). Использование органоминерального модификатора МБ на основе МК и СНФ (состав 2) позволяет добиться самоуплотняемости бетонной смеси только при очень высокой дозировке добавки 22 %, вдвое большей, чем при использовании комплексной добавки на основе МК и ПКЭ. Использование добавки МБ при меньшей дозировке не позволяет добиться самоуплотняемости бетонной смеси (состав 2*). Также применение модификатора МБ на основе суперпластификатора СНФ не приводит к значительному снижению водосодержания бетонных смесей.

Использование добавки поликарбоксилатного суперпластификатора (состав 3) позволяет значительно снизить водосодержание бетонной смеси и добиться ее самоуплотняемости даже при водоцементном отношении $V/C=0,31$ за счет сильного пластифицирующего и водоредуцирующего эффекта добавки. Использование комплексной органоминеральной добавки (состав 4), благодаря высокой водоудерживающей способности микрокремнезёма, позволяет снизить водоотделение, повысить однородность и стойкость самоуплотняющейся бетонной смеси к расслоению без существенного снижения её подвижности и повышения вязкости.

Важными технологическими характеристиками самоуплотняющихся бетонных смесей является сохранение подвижности и предотвращение расслаиваемости бетонных смесей с течением времени. Исследование сохраняемости подвижности самоуплотняющихся бетонных смесей проводилось в соответствии с ГОСТ 10181-2014 [31] и ГОСТ 30459-2008 [38] при комнатной температуре 22 ± 2 °С. Подвижность оценивалась по диаметру расплыва бетонной смеси из стандартного конуса. Первое определение подвижности проводилось непосредственно после окончания перемешивания бетонных смесей, последующие – через каждые 60 минут с момента их приготовления. Каждое определение подвижности смесей проводилось на новой пробе бетонной смеси. При этом перед испытанием каждая проба бетонной смеси повторно перемешивалась.

На рисунке 5.7 представлены результаты сохраняемости подвижности полученных самоуплотняющихся бетонных смесей с модифицирующими добавками. На рисунках 5.8-5.10 показан внешний вид самоуплотняющихся бетонных смесей с модифицирующими добавками с течением времени.

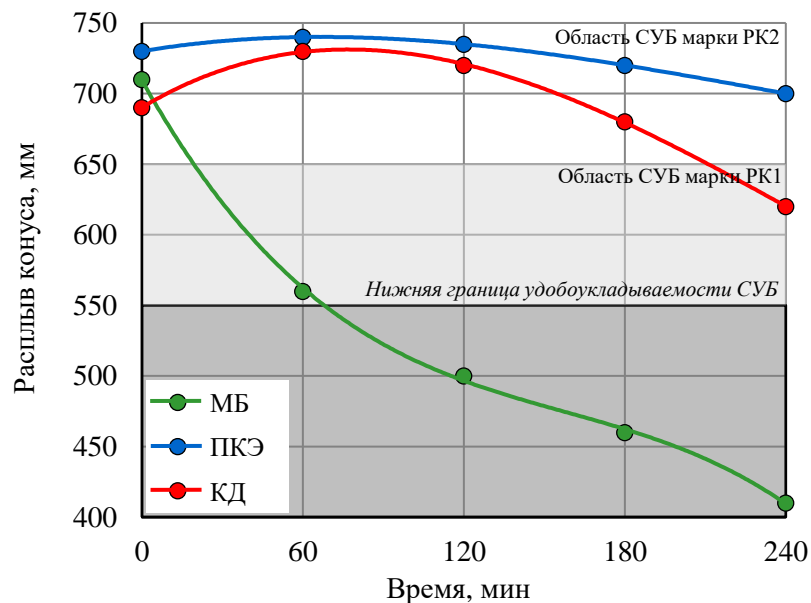


Рисунок 5.7 – Сохраняемость подвижности самоуплотняющихся бетонных смесей с модифицирующими добавками



а) б) в) г) д)

Рисунок 5.8 – Внешний вид самоуплотняющейся бетонной смеси

с добавкой МБ с течением времени: а – 5 минут; б – 60 минут;

в – 120 минут; г – 180 минут; д – 240 минут



а) б) в) г) д)

Рисунок 5.9 – Внешний вид самоуплотняющейся бетонной смеси

с добавкой ПКЭ с течением времени: а – 5 минут; б – 60 минут;

в – 120 минут; г – 180 минут; д – 240 минут



а) б) в) г) д)

Рисунок 5.10 – Внешний вид самоуплотняющейся бетонной смеси

с комплексной добавкой с течением времени: а – 5 минут; б – 60 минут;

в – 120 минут; г – 180 минут; д – 240 минут

Установлено, что использование органоминерального модификатора МБ на основе МК и СНФ приводит к быстрой потере подвижности бетонных смесей даже при высокой дозировке добавки. Сохраняемость подвижности

самоуплотняющейся бетонной смеси с МБ составляет менее 30 минут в пределах марки по удобоукладываемости РК2 (рисунок 5.7), что не позволяет применять данную бетонную смесь при длительной транспортировке и возведении монолитных конструкций без уплотнения.

Использование поликарбоксилатного суперпластификатора обеспечивает длительную сохраняемость подвижности бетонных смесей даже при низких значениях В/Ц за счет сильного стерического эффекта добавки (рисунок 5.7). При этом, после повторного перемешивания самоуплотняющейся бетонной смеси с ПКЭ через 60 минут наблюдалось небольшое увеличение её подвижности. Это может быть связано с особенностями молекулярной структуры применяемого поликарбоксилатного суперпластификатора. Исследователями отмечается, что ПКЭ, имеющие высокую степень прививки (низкое количество карбоксилатных групп у главной цепи полимера) медленно адсорбируются на частицах цемента и обладают эффектом отложенной пластификации [182; 210]. Также отмечено, что самоуплотняющаяся бетонная смесь с поликарбоксилатным суперпластификатором без использования стабилизирующих и водоудерживающих добавок с течением времени склонна к расслоению и водоотделению (рисунок 5.9).

Использование комплексной органоминеральной добавки позволяет снизить водоотделение, повысить однородность и стойкость самоуплотняющейся бетонной смеси к расслоению без существенного снижения её подвижности (рисунок 5.10). Также установлено, что применение комплексной добавки приводит к ускорению гидратации цемента, сокращению сроков схватывания цементного теста и снижению сохраняемости подвижности бетонной смеси по сравнению с ПКЭ (рисунок 5.7), что согласуется с данными из раздела 3.4. При этом, полученная самоуплотняющаяся бетонная смесь с комплексной добавкой обладает высокой текучестью с расплывом конуса более 700 мм и повышенной сохраняемостью подвижности более 3 часов в пределах марки по удобоукладываемости РК2, что позволяет применять данную бетонную смесь при изготовлении монолитных конструкций без уплотнения.

5.3 Влияние комплексной органоминеральной добавки на свойства самоуплотняющихся бетонов

На следующем этапе исследовано влияние комплексной органоминеральной добавки на физико-механические свойства самоуплотняющихся бетонов.

Результаты исследования представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Свойства бетонов с модифицирующими добавками

№ п/п	Состав	Предел прочности при сжатии, МПа			Класс бетона	Плотность бетона, кг/м ³	Водопоглощение, %	
		1 сут.	2 сут.	28 сут.			W _М	W _О
1	Б/Д	12,0	25,1	48,0	В35	2353	6,6	15,5
2	МБ	15,4	36,5	68,4	В50	2379	3,8	9,0
3	ПКЭ	26,5	52,5	74,9	В55	2498	3,7	9,2
4	КД	31,6	56,5	92,5	В70	2530	1,9	4,9

На рисунке 5.11а показана кинетика твердения самоуплотняющихся бетонов с модифицирующими добавками. На рисунке 5.11б представлены результаты определения открытой капиллярной пористости самоуплотняющихся бетонов.

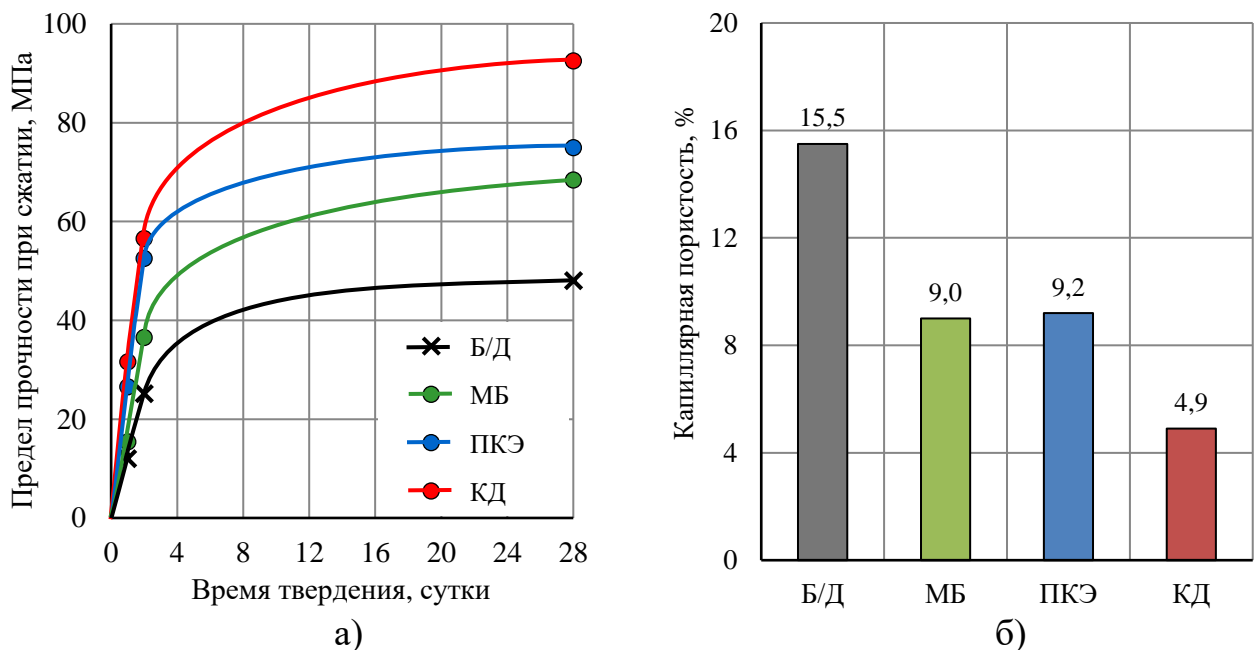


Рисунок 5.11 – Кинетика твердения (а) и открытая капиллярная пористость (б) самоуплотняющихся бетонов с модифицирующими добавками

Согласно полученным результатам прочность контрольного состава бетона без добавок в возрасте 28 суток составляет 48,0 МПа, что соответствует классу В35. Объём открытых капиллярных пор бетона без добавок составляет 15,5 %.

Использование органоминерального модификатора МБ позволяет повысить прочность бетона в возрасте 28 суток на 43 % по сравнению с контрольным образцом без добавок и получить самоуплотняющийся бетон класса В50. Также применение модификатора МБ позволяет снизить капиллярную пористость бетона на 42 % за счет небольшого снижения водопотребности бетонной смеси, а также микронаполняющего и пуццоланового действия добавки.

Использование поликарбоксилатного суперпластификатора, за счет значительного снижения водопотребности бетонной смеси, позволяет повысить прочность самоуплотняющегося бетона в возрасте 1 суток на 72 %, в возрасте 2 суток – на 44 %, в возрасте 28 суток – на 10 % по сравнению с самоуплотняющимся бетоном с добавкой МБ. При этом кинетика твердения бетона с поликарбоксилатным суперпластификатором отличается высокими темпами набора ранней прочности, даже несмотря на длительную сохраняемость подвижности самоуплотняющейся бетонной смеси (по сравнению модификатором МБ на основе суперпластификатора СНФ). В возрасте 1 суток применение суперпластификатора на основе поликарбоксилатных эфиров позволяет получить самоуплотняющийся бетон с классом по прочности В20, в возрасте 2 суток – В40, в возрасте 28 суток – В55 при расходе цемента 550 кг/м³. Объём открытых капиллярных пор самоуплотняющегося бетона с добавкой ПКЭ примерно равен объёму капиллярных пор бетона с модификатором МБ.

Применение комплексной добавки на основе микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора способствует дополнительному повышению прочности самоуплотняющегося бетона в возрасте 1 суток на 19 %, в возрасте 2 суток – на 8 %, в возрасте 28 суток – на 23 % по сравнению с самоуплотняющимся бетоном с добавкой ПКЭ. Повышение прочности связано с высокой пуццолановой активностью микрокремнезёма и формированием структуры цементного камня с пониженным содержанием портландита (на 40 %)

и повышенным содержанием аморфизированных низкоосновных гидросиликатов кальция (на 18 %) (см. раздел 3.4). Использование комплексной добавки КД также приводит к уплотнению структуры цементного камня, что способствует снижению открытой капиллярной пористости самоуплотняющегося бетона на 47 % (рисунок 5.11б). По сравнению с самоуплотняющимся бетоном с модификатором МБ применение комплексной добавки приводит к повышению прочности бетона в возрасте 1 суток на 105 %, в возрасте 2 суток – на 55 %, в возрасте 28 суток – на 35 %, что позволяет получить самоуплотняющийся бетон класса В70 при расходе цемента 500 кг/м³.

5.4 Разработка составов модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента

Одним из главных недостатков самоуплотняющихся бетонных смесей является их высокая стоимость, обусловленная высоким содержанием цемента. Наиболее эффективным способом снижения расхода цемента является применение тонкомолотых минеральных наполнителей. В качестве таких наполнителей целесообразно использовать недорогие местные строительные материалы и побочные продукты промышленности.

Так как повышенный расход цемента приводит к значительному удорожанию бетонных смесей, исследована возможность снижения расхода цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с комплексной добавкой. В качестве инертной минеральной добавки для замены цемента использовался неактивированный минеральный порошок из карбонатных горных пород марки МП-2 ГОСТ 32761-2014 [43] производства ООО «Ронгинский карьер» (Республика Марий Эл, пгт. Советский) с удельной поверхностью 300 м²/кг и содержанием зёрен фракции мельче 0,063 мм – 84 %.

Снижение расхода цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с комплексной добавкой составляло 20 % и 40 %. Составы и свойства модифицированных самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента приведены в таблице 5.5 (составы 5, 6).

Таблица 5.5 – Составы и свойства модифицированных самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента

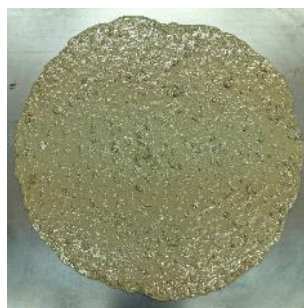
№ п/п	Состав	Содержание компонентов, кг/м ³								В/Вяз	Распływ конуса, мм	Вязкость t ₅₀₀ , с
		Ц	МБ	ПКЭ	МК	МП	П	Щ	В			
4	КД	500	–	5,5	50	–	819	1001	170	0,31	690	8,2
5	КД -20%Ц	400	–	5,5	50	100	819	1001	165	0,30	700	8,5
6	КД -40%Ц	300	–	5,5	50	200	819	1001	160	0,29	710	8,9

На рисунке 5.12 показан внешний вид модифицированных самоуплотняющихся бетонных смесей пониженным расходом цемента.

По результатам определения подвижности бетонных смесей установлено, что снижение расхода цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с комплексной добавкой и его замена минеральным порошком из карбонатных горных пород с удельной поверхностью 300 м²/кг позволяет снизить водопотребность бетонных смесей на 6 % (таблица 5.5). При этом наблюдается улучшение реологических характеристик бетонных смесей и увеличение их расплыва до 20 мм (рисунок 5.12.)



а)



б)



в)

Рисунок 5.12 – Внешний вид модифицированных самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента:

а – состав 4 (КД); б – состав 5 (КД -20%Ц); в – состав 6 (КД -40%Ц)

В таблице 5.6 представлены результаты определения физико-механических характеристик модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента.

Таблица 5.6 – Свойства модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента

№ п/п	Состав	Предел прочности при сжатии, МПа			Класс бетона	Плотность бетона, кг/м ³	Водопоглощение, %	
		1 сутки	2 сутки	28 суток			W _М	W _О
4	КД	31,6	56,5	92,5	В70	2530	1,9	4,9
5	КД -20%Ц	23,0	45,8	85,6	В65	2522	2,0	5,0
6	КД -40%Ц	15,8	33,3	77,3	В55	2511	2,2	5,4

На рисунке 5.13 показана кинетика твердения модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента.

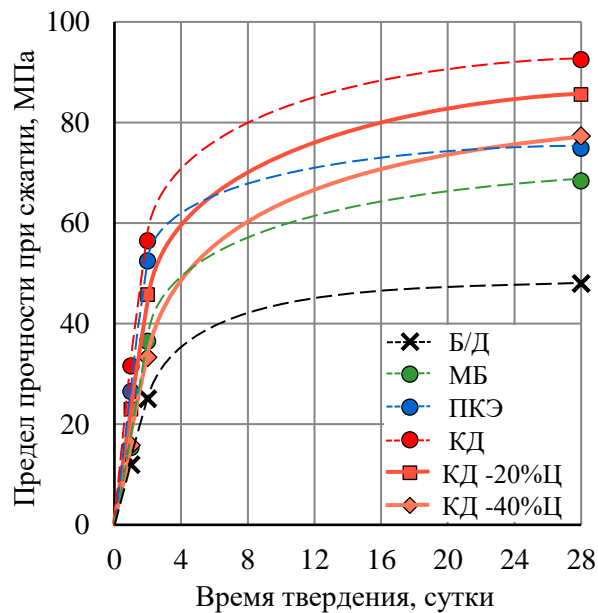


Рисунок 5.13 – Кинетика твердения модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента

Снижение расхода цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с комплексной добавкой приводит к замедлению кинетики набора ранней прочности самоуплотняющихся бетонов (рисунок 5.13). В первые сутки твердения сокращение расхода цемента на 20 % и 40 % приводит к снижению прочности бетонов на 27 % и 50 %, а в возрасте 2 суток снижение прочности

составляет 19 % и 41% соответственно. Однако на поздних сроках кинетика твердения модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента превосходит кинетику твердения самоуплотняющегося бетона с добавкой МБ (состав 2) и с добавкой ПКЭ (состав 3). При этом она практически не отличается от кинетики твердения бетона с комплексной добавкой (состав 4). В возрасте 28 суток снижение расхода цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с комплексной добавкой на 20 % и 40 % приводит к уменьшению прочности бетонов лишь на 7 % и 16 % соответственно, что позволяет получить самоуплотняющиеся бетоны с классом по прочности В65 и В55 при расходе цемента 400 и 300 кг/м³. Удельный расход цемента на единицу прочности данных самоуплотняющихся бетонов составляет 4,7 и 3,9 кг/МПа соответственно.

Также установлено, что использование комплексной добавки на основе микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора позволяет сократить расход цемента в самоуплотняющихся бетонах с поликарбоксилатным суперпластификатором до 40 % без снижения проектной прочности бетонов (рисунок 5.13) (при сравнении состава 3 ПКЭ и состава 6 КД -40%Ц). Сокращение расхода цемента позволяет не только снизить стоимость самоуплотняющихся бетонных смесей, но и существенно уменьшить температурные напряжения при экзотермии бетона.

На рисунке 5.14 представлены результаты определения открытой капиллярной пористости модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента.

По результатам исследования установлено, что в самоуплотняющихся бетонах с комплексной добавкой на основе микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора сокращение расхода цемента на 20 % и 40 % приводит лишь к незначительному повышению открытой капиллярной пористости бетонов на 2 % и 10 % соответственно. При этом общий объём капиллярных пор в модифицированных бетонах с комплексной добавкой и пониженным расходом цемента составляет 4,9...5,4 % (водопоглощение по массе 1,9...2,2 %), что свидетельствует о высоком микронаполняющем и пуццолановом эффекте комплексной добавки.

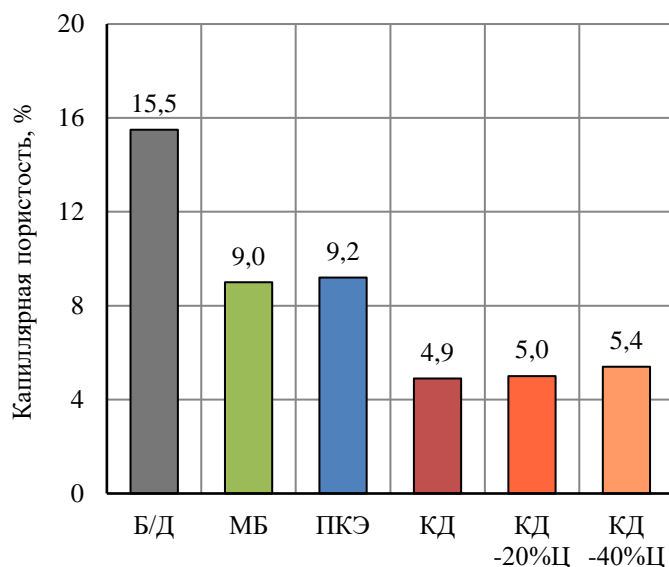


Рисунок 5.14 – Открытая капиллярная пористость модифицированных самоуплотняющихся бетонов с пониженным расходом цемента

5.4 Микроструктура самоуплотняющихся бетонов с комплексной органоминеральной добавкой

На следующем этапе исследована микроструктура самоуплотняющихся бетонов с комплексной органоминеральной добавкой в возрасте 28 суток.

Исследования проводились на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss), оснащенный энергодисперсионным спектрометром Aztec X-Max.

В качестве исследуемых образцов приняты: самоуплотняющийся бетон с добавкой ПКЭ (состав 3, таблица 5.3), самоуплотняющийся бетон с комплексной добавкой КД (состав 4, таблица 5.3) и самоуплотняющийся бетон с комплексной добавкой и пониженным расходом цемента КД -40%Ц (состав 6, таблица 5.6).

На рисунках 5.15-5.18 представлены электронно-микроскопические снимки микроструктуры самоуплотняющихся бетонов с модифицирующими добавками и результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа цементного камня в контактной зоне с заполнителем.

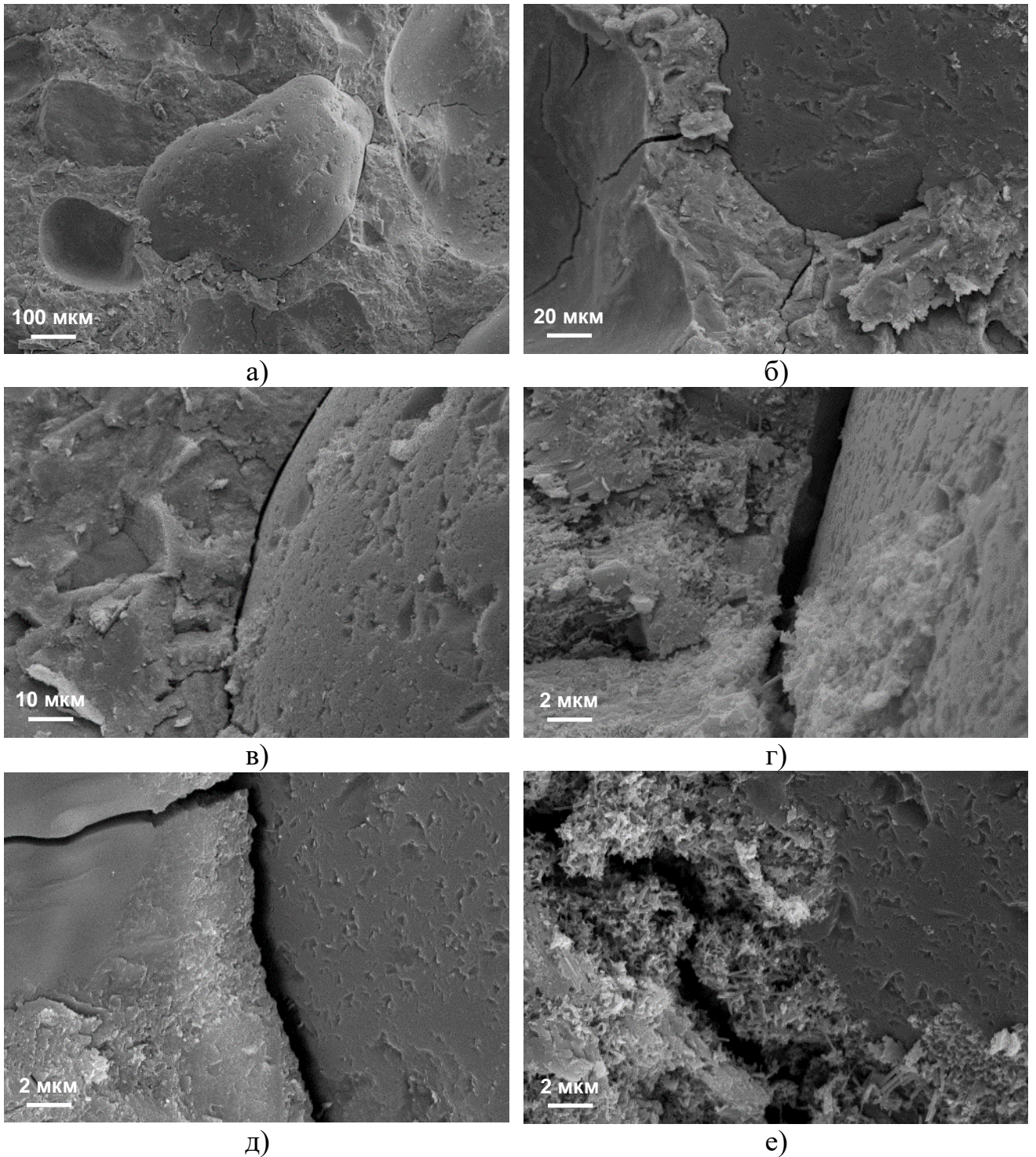


Рисунок 5.15 – Микроструктура самоуплотняющегося бетона в возрасте 28 суток с добавкой ПКЭ: а) – при 100-кратном увеличении, б) – при 500-кратном увеличении, в) – при 1000-кратном увеличении, г), д), е) – при 5000-кратном увеличении

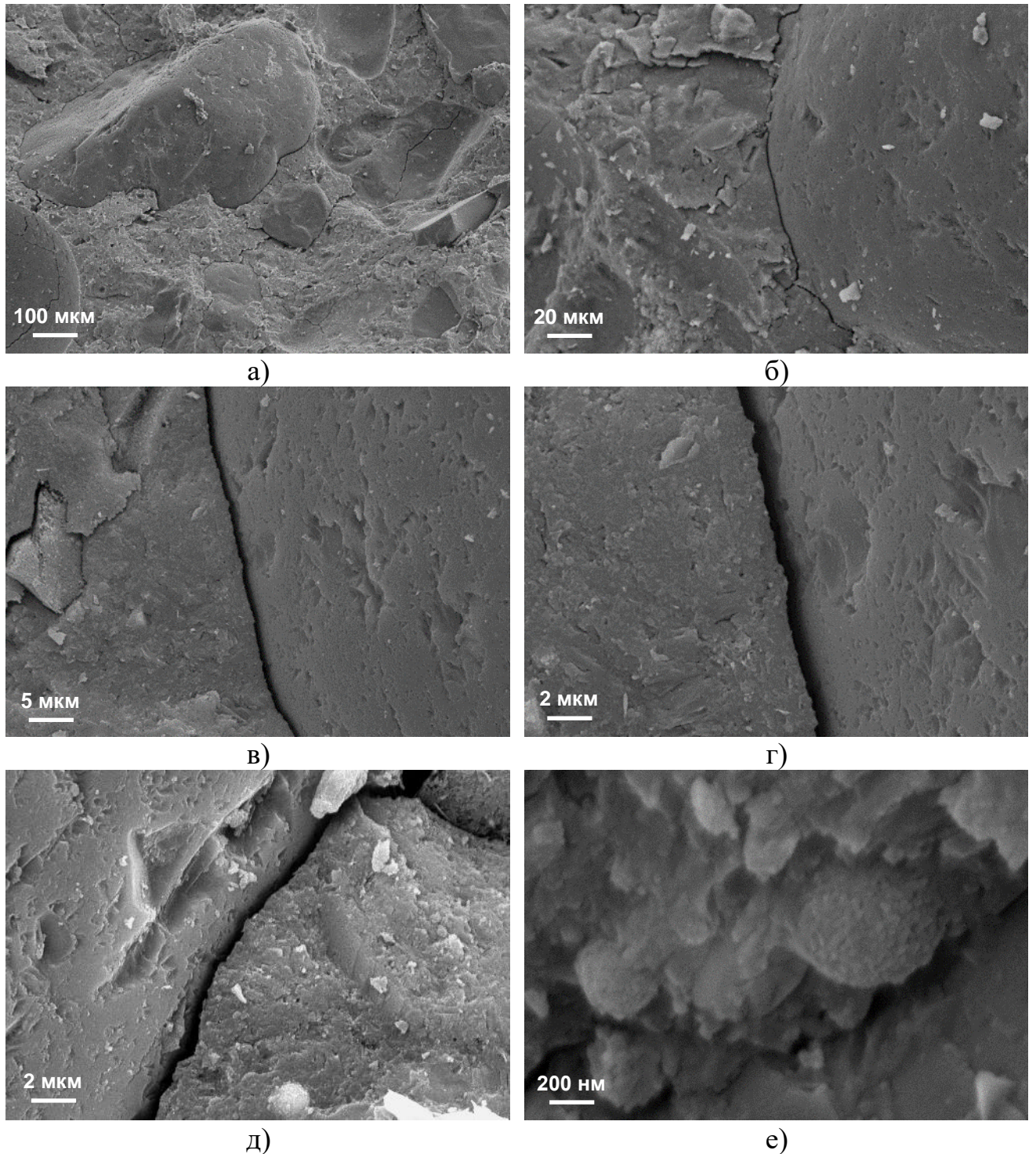


Рисунок 5.16 – Микроструктура самоуплотняющегося бетона в возрасте 28 суток с комплексной добавкой КД: а) – при 100-кратном увеличении, б) – при 500-кратном увеличении, в) – при 2000-кратном увеличении, г), д) – при 5000-кратном увеличении, е) – при 50000-кратном увеличении

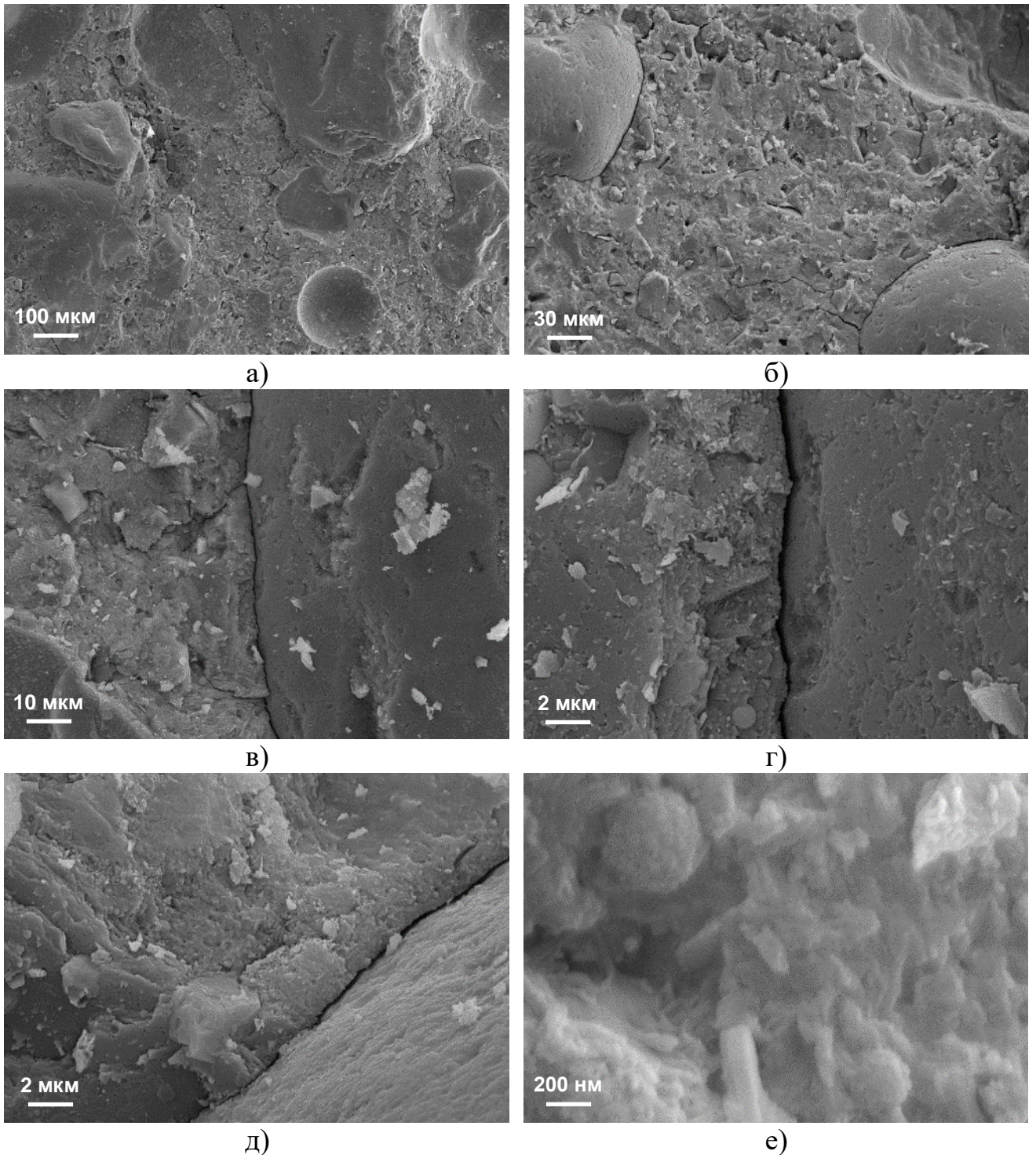
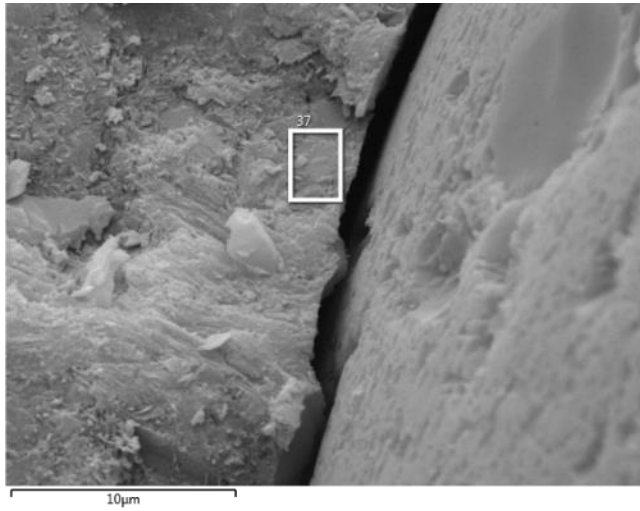
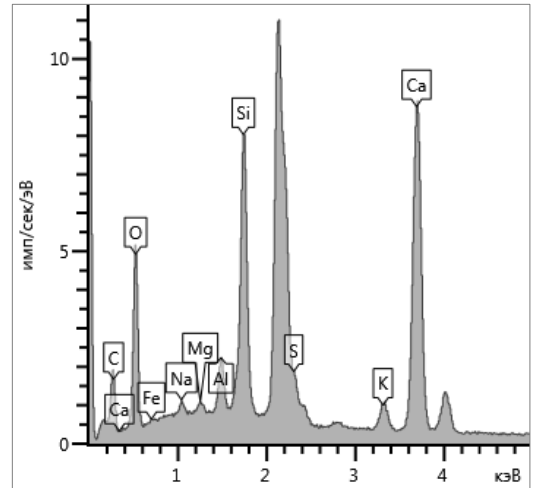


Рисунок 5.17 – Микроструктура самоуплотняющегося бетона в возрасте 28 суток с комплексной добавкой и пониженным расходом цемента КД -40%Ц:

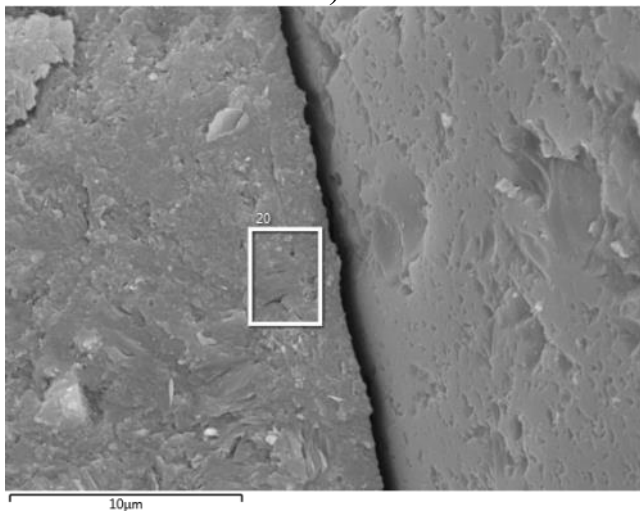
- а) – при 100-кратном увеличении, б) – при 300-кратном увеличении,
 в) – при 1000-кратном увеличении, г), д) – при 5000-кратном увеличении,
 е) – при 50000-кратном увеличении



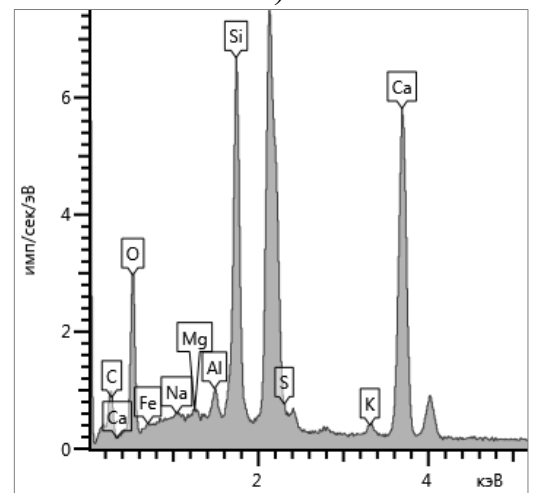
а)



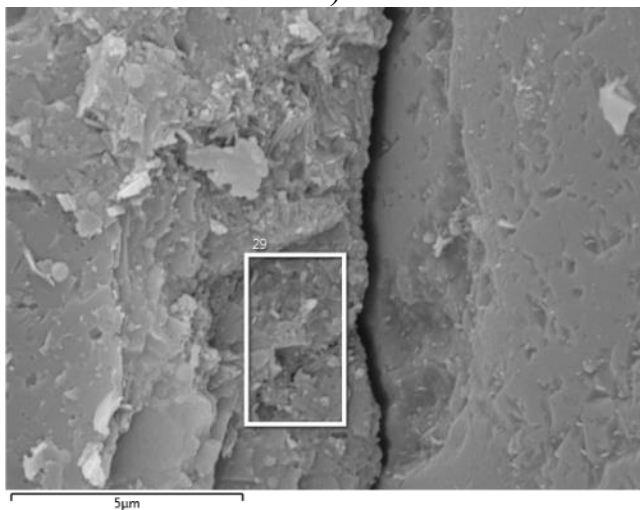
б)



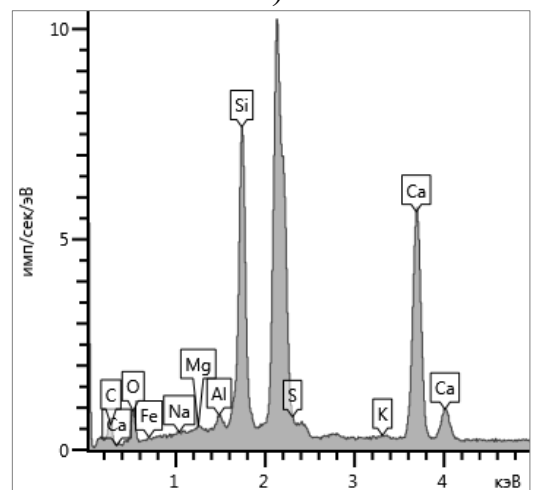
в)



г)



д)



е)

Рисунок 5.18 – Рентгеноспектральный микроанализ цементного камня в контактной зоне с заполнителем в самоуплотняющемся бетоне с добавками: а), б) – ПКЭ, в), г) – КД, д), е) – КД -40%Ц

По результатам исследования установлено, что в самоуплотняющихся бетонах с добавкой ПКЭ контактная зона цементного камня с заполнителем характеризуется высокой капиллярной пористостью (рисунок 5.15). На границе раздела фаз формируются преимущественно портландит, этtringит и высокоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (II) с соотношением $Ca/Si=1,6...2,0$.

Использование комплексной добавки приводит к значительному улучшению микроструктуры самоуплотняющихся бетонов (рисунок 5.16). Контактная зона цементного камня с заполнителем в бетонах с комплексной добавкой характеризуется пониженной капиллярной пористостью и имеет более плотную и однородную структуру. На границе раздела фаз формируются преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) с соотношением $Ca/Si=1,1...1,5$ вместо рыхлых кристаллов портландита, что приводит к улучшению сцепления цементного камня с заполнителем и значительному повышению прочности самоуплотняющихся бетонов.

При снижении расхода цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с комплексной добавкой до 40 % и его замене минеральным порошком с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рисунок 5.17) не наблюдается значительного ухудшения микроструктуры самоуплотняющихся бетонов и контактной зоны цементного камня с заполнителем.

Также в структуре цементного камня с комплексной добавкой наблюдаются отдельные крупные частицы микрокремнезёма с размером более $0,2 \text{ мкм}$ (рисунок 5.16е, 5.17е). Внешняя поверхность данных частиц имеет уже не гладкую, а шероховатую форму, что свидетельствует о протекании пуццолановой реакции аморфного диоксида кремния с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция. При этом мелкие частицы микрокремнезёма с размером менее $0,2 \text{ мкм}$ практически полностью прореагировали и не наблюдаются в структуре цементного камня в возрасте 28 суток.

5.5 Морозостойкость самоуплотняющихся бетонов с комплексной органической добавкой

Одним из главных показателей, характеризующих эксплуатационные свойства и долговечность бетона, является его морозостойкость [63][23].

Исследовано влияние комплексной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма на морозостойкость самоуплотняющихся бетонов. Морозостойкость самоуплотняющихся бетонов определялась по третьему ускоренному методу ГОСТ 10060-2012 [29]. После достижения проектного возраста образцы бетона насыщались 5 %-ным водным раствором хлорида натрия и подвергались циклическому замораживанию и оттаиванию до появления внешних признаков разрушения. Образцы замораживались при температуре минус 50 °С в закрытых контейнерах с 5 %-ным водным раствором хлорида натрия и оттаивали в этом же растворе при температуре плюс 20 °С по режиму: 18 часов замораживания – 6 часов оттаивания. Определение прочности при сжатии основных образцов бетона проводилось через число циклов, соответствующее маркам F₁100-F₁1000.

Результаты определения морозостойкости самоуплотняющихся бетонов с модифицирующими добавками представлены в таблице 5.7 и на рисунке 5.21. Статистическая обработка результатов морозостойкости бетонов представлена в Приложении А (таблицах А.7-А.11).

Таблица 5.7 – Морозостойкость самоуплотняющихся бетонов с модифицирующими добавками

№ п/п	Состав	Предел прочности при сжатии, МПа после ... числа циклов замораживания-оттаивания по третьему ускоренному методу ГОСТ 10060-2012									Марка по морозостойкости
		0	3	5	8	12	15	19	27	35	
			F ₁ 100	F ₁ 200	F ₁ 300	F ₁ 400	F ₁ 500	F ₁ 600	F ₁ 800	F ₁ 1000	
1	Б/Д	46,8	46,1	44,9	28,6	–	–	–	–	–	F ₁ 200
2	ПКЭ	74,5	–	–	73,3	72,6	71,6	68,3	–	–	F ₁ 500
3	КД	91,9	–	–	–	–	90,5	89,9	88,8	87,2	F ₁ 1000
4	КД -20%Ц	85,1	–	–	–	83,5	83,2	82,3	80,3	63,5	F ₁ 800
5	КД -40%Ц	77,0	–	76,2	75,6	74,6	73,1	62,9	–	–	F ₁ 500

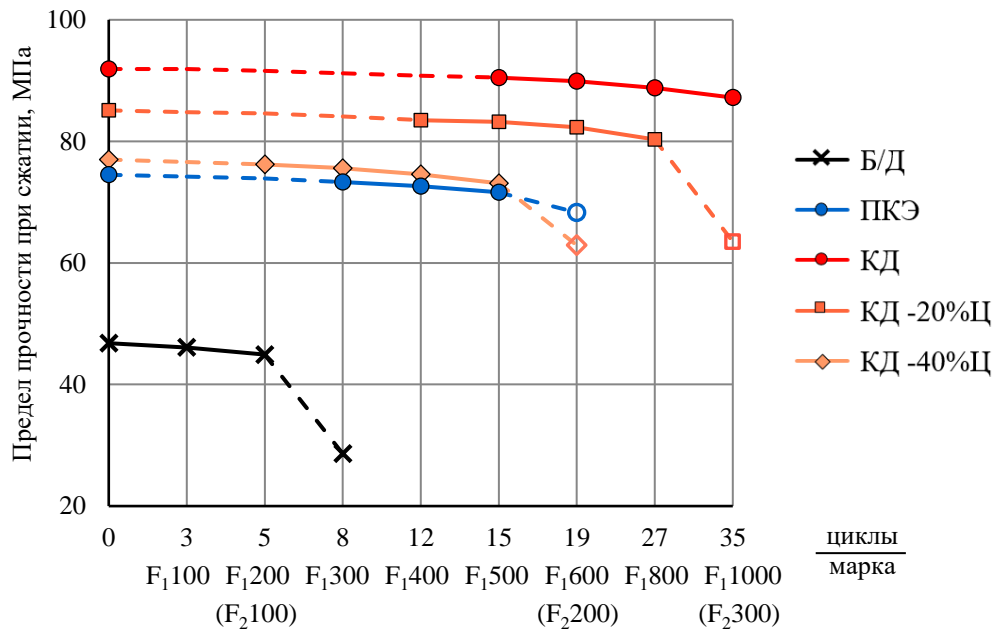


Рисунок 5.19 – Морозостойкость самоуплотняющихся бетонов с модифицирующими добавками

По результатам испытаний установлено, что контрольный образец бетона без добавок при $V/C=0,45$ и расходе цемента 550 кг/м^3 выдержал 5 циклов замораживания-оттаивания по третьему ускоренному методу ГОСТ 10060-2012, что соответствует марке по морозостойкости F_{1200} . Использование поликарбоксилатного суперпластификатора, за счет значительного снижения водопотребности бетонной смеси на 31 % (до $V/C=0,31$) и капиллярной пористости бетона на 40 %, позволяет повысить морозостойкость самоуплотняющегося бетона до F_{1500} . Применение комплексной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма способствует повышению стойкости самоуплотняющихся бетонов к циклическому замораживанию-оттаиванию и позволяет получать морозостойкие самоуплотняющиеся бетоны с маркой по морозостойкости F_{1000} даже без использования воздухововлекающих добавок. Повышение морозостойкости связано с дополнительным снижением капиллярной пористости самоуплотняющегося бетона на 47 %, уплотнением контактной зоны цементного камня с заполнителем (раздел 5.5), а также формированием структуры цементного

камня с пониженным содержанием портландита на 40 %, этtringита на 11 % и повышенным содержанием аморфизированных низкоосновных гидросиликатов кальция на 18 % (раздел 3.5).

Снижение расхода цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с комплексной добавкой на 20 % и 40 % приводит к снижению морозостойкости бетонов на 1 и 3 марки соответственно. При этом получены самоуплотняющиеся бетоны с классом по морозостойкости F₁₅₀₀ и F₁₈₀₀ при пониженном расходе цемента 300 и 400 кг/м³. Также установлено, что разработанная комплексная модифицирующая добавка позволяет сократить расход цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с поликарбоксилатным суперпластификатором до 30 % без снижения морозостойкости бетонов.

5.6 Выводы по 5 главе

1. Выполнена разработка рациональных составов самоуплотняющихся бетонных смесей с комплексной органоминеральной добавкой. Выявлено, что наиболее эффективным соотношением крупного и мелкого заполнителей в составе самоуплотняющейся бетонной смеси, при котором наблюдается минимальная пустотность смеси заполнителей, достигается наилучшая удобоукладываемость бетонной смеси и наибольшая прочность бетонов, является соотношение $r_m=0,45$. Уменьшение количества песка в самоуплотняющихся бетонных смесях приводит к ухудшению структуры, расслоению и водоотделению бетонной смеси. При увеличении доли песка наблюдается увеличение вязкости и снижение подвижности самоуплотняющейся бетонной смеси.

2. Исследовано влияние комплексной добавки на основе микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора на свойства самоуплотняющихся бетонных смесей. Установлено, что использование комплексной органоминеральной добавки позволяет снизить водоотделение, повысить однородность и стойкость самоуплотняющихся бетонных смесей к расслоению без существенного снижения их подвижности. При этом получены стабильные самоуплотняющиеся бетонные смеси с высокой сегрегационной устойчивостью, обладающие высокой текучестью с распылом конуса РК=690...730 мм, вязкостью $t_{500}=8...9$ с и повышенной сохраняемостью подвижности более 3 часов в пределах марки по удобоукладываемости РК2, что позволяет применять данные бетонные смеси при изготовлении монолитных конструкций без уплотнения.

3. Исследовано влияние комплексной органоминеральной добавки на физико-механические свойства самоуплотняющихся бетонов. Установлено, что использование комплексной добавки приводит к повышению прочности самоуплотняющихся бетонов с поликарбоксилатным суперпластификатором в

возрасте 1 суток на 19 %, в возрасте 28 суток – на 23 %, а также способствует снижению капиллярной пористости бетонов на 47 %.

4. Использование комплексной органоминеральной добавки приводит к значительному улучшению микроструктуры самоуплотняющихся бетонов. Контактная зона цементного камня с заполнителем в бетонах с комплексной добавкой характеризуется пониженной пористостью и имеет более плотную и однородную структуру. На границе раздела фаз формируются преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) с соотношением Ca/Si от 1,1 до 1,5 вместо рыхлых кристаллов портландита, что приводит к улучшению сцепления цементного камня с заполнителем и значительному повышению прочности самоуплотняющихся бетонов.

5. Исследовано влияние комплексной органоминеральной добавки на морозостойкость самоуплотняющихся бетонов. Установлено, что использование комплексной добавки способствует повышению стойкости самоуплотняющихся бетонов к циклическому замораживанию-оттаиванию на 3 марки, что позволяет получить морозостойкие самоуплотняющиеся бетоны с маркой по морозостойкости до F₁1000 даже без использования воздухововлекающих добавок.

6. Выявлено, что разработанная комплексная органоминеральная добавка позволяет сократить расход цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с поликарбоксилатным суперпластификатором до 30 % без снижения проектной прочности и морозостойкости бетонов при его замене минеральным порошком с удельной поверхностью 300 м²/кг.

7. По результатам проведенных исследований получены высокопрочные и морозостойкие самоуплотняющиеся бетоны с классом по прочности B55...B70 и маркой по морозостойкости F₁500...F₁1000 при пониженном расходе цемента 300...500 кг/м³.

ГЛАВА 6 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

6.1 Техничко-экономическая эффективность применения комплексной органоминеральной добавки в составе самоуплотняющихся бетонных смесей

В ходе экспериментальных исследований в предыдущей главе было установлено, что применение комплексной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма приводит к значительному улучшению физико-механических и эксплуатационных характеристик самоуплотняющихся бетонов или позволяет сократить расход цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях до 40 % без снижения проектной прочности бетонов и до 30 % без снижения их морозостойкости.

Для оценки экономической эффективности применения комплексной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма в составе самоуплотняющихся бетонных смесей выполнено сравнение материальных затрат на приготовление 1 м³ самоуплотняющихся бетонных смесей с комплексной добавкой и без неё.

В качестве сравниваемых составов самоуплотняющихся бетонных смесей выбраны самоуплотняющаяся бетонная смесь с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора, с комплексной органоминеральной добавкой, а также с комплексной добавкой и пониженным расходом цемента на 30 %. Составы самоуплотняющихся бетонных смесей приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Составы самоуплотняющихся бетонных смесей

№ п/п	Состав	Содержание компонентов, кг/м ³						
		Ц	ПКЭ	МК	МП	П	Щ	В
1	ПКЭ	550	5,5	–	–	828	1012	170
2	КД	500	5,5	50	–	819	1001	170
3	КД -30%Ц	350	5,5	50	150	819	1001	162

В таблицах 6.2-6.4 представлены расчеты материальных затрат на приготовление 1 м³ самоуплотняющихся бетонных смесей с модифицирующими добавками. Стоимость материальных ресурсов принята в уровне цен по состоянию на III квартал 2021 года.

Таблица 6.2 – Материальные затраты на приготовление самоуплотняющейся бетонной смеси с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора

Наименование компонента	Единица измерения	Расход на 1 м ³ бетонной смеси	Цена за единицу (с НДС), руб.	Стоимость, руб.
Портландцемент ЦЕМ I 52,5Н	т	0,55	7200	3960,00
Суперпластификатор Sika Viscocrete	кг	5,5	140	770,00
Песок	м ³	0,552	600	331,20
Щебень	м ³	0,633	3200	2025,60
Вода	м ³	0,17	20	3,40
Итого:				7090,20

Таблица 6.3 – Материальные затраты на приготовление самоуплотняющейся бетонной смеси с комплексной органоминеральной добавкой

Наименование компонента	Единица измерения	Расход на 1 м ³ бетонной смеси	Цена за единицу (с НДС), руб.	Стоимость, руб.
Портландцемент ЦЕМ I 52,5Н	т	0,50	7200	3600,00
Суперпластификатор Sika Viscocrete	кг	5,5	140	770,00
Микрокремнезём	т	0,05	10800	540,00
Песок	м ³	0,546	600	327,60
Щебень	м ³	0,626	3200	2003,20
Вода	м ³	0,17	20	3,40
Итого:				7244,20

Таблица 6.4 – Материальные затраты на приготовление самоуплотняющейся бетонной смеси с комплексной добавкой и пониженным расходом цемента на 30 %

Наименование компонента	Единица измерения	Расход на 1 м ³ бетонной смеси	Цена за единицу (с НДС), руб.	Стоимость, руб.
Портландцемент ЦЕМ I 52,5Н	т	0,35	7200	2520,00
Суперпластификатор Sika Viscocrete	кг	5,5	140	770,00
Микрокремнезём	т	0,05	10800	540,00
Минеральный порошок	т	0,15	2150	322,50
Песок	м ³	0,546	600	327,60
Щебень	м ³	0,626	3200	2003,20
Вода	м ³	0,162	20	3,24
Итого:				6486,54

Анализ полученных данных показывает, что применение комплексной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма (таблица 6.3) приводит к удорожанию самоуплотняющейся бетонной смеси на 2,2 % (154,0 руб. на 1 м³) при значительном улучшении физико-механических и эксплуатационных характеристик самоуплотняющихся бетонов.

Сокращение расхода цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с комплексной добавкой на 30 % при его замене тонкомолотым минеральным порошком приводит к снижению стоимости самоуплотняющейся бетонной смеси на 8,5 % (603,66 руб. на 1 м³) без ухудшения физико-механических и эксплуатационных характеристик самоуплотняющихся бетонов.

Таким образом, применение комплексной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма в составе самоуплотняющихся бетонных смесей является целесообразным с экономической точки зрения и позволяет значительно улучшить физико-механические и эксплуатационные характеристики самоуплотняющихся бетонов при удорожании бетонной смеси на 2,2 % (154,0 руб. на 1 м³) или уменьшить её себестоимость на 8,5 % (603,66 руб. на 1 м³) при сохранении высоких показателей прочности и морозостойкости бетона.

6.2 Опытнo-промышленная апробация самоуплотняющегося бетона с комплексной органоминеральной добавкой

Разработанный состав модифицированной самоуплотняющейся бетонной смеси с пониженным расходом цемента апробирован на предприятии ООО «ДельтаСтрой ЖБИ» при изготовлении железобетонных плит для дорожных покрытий ПАГ-14А800.1-1. В процессе апробации самоуплотняющейся бетонной смеси изготовлено 3 плиты с общим объёмом бетона 5 м³.

Согласно ГОСТ 25912-2015 к бетону дорожных плит предъявляются следующие требования [36; 164; 169–172]:

- класс по прочности на сжатие не ниже В30;
- класс по прочности на растяжение при изгибе не ниже В_{тб}4,0;
- морозостойкость не ниже F₂200;
- истираемость не более 0,7 г/см².

Внешний вид и основные размеры плиты ПАГ-14 показаны на рисунке 6.1.

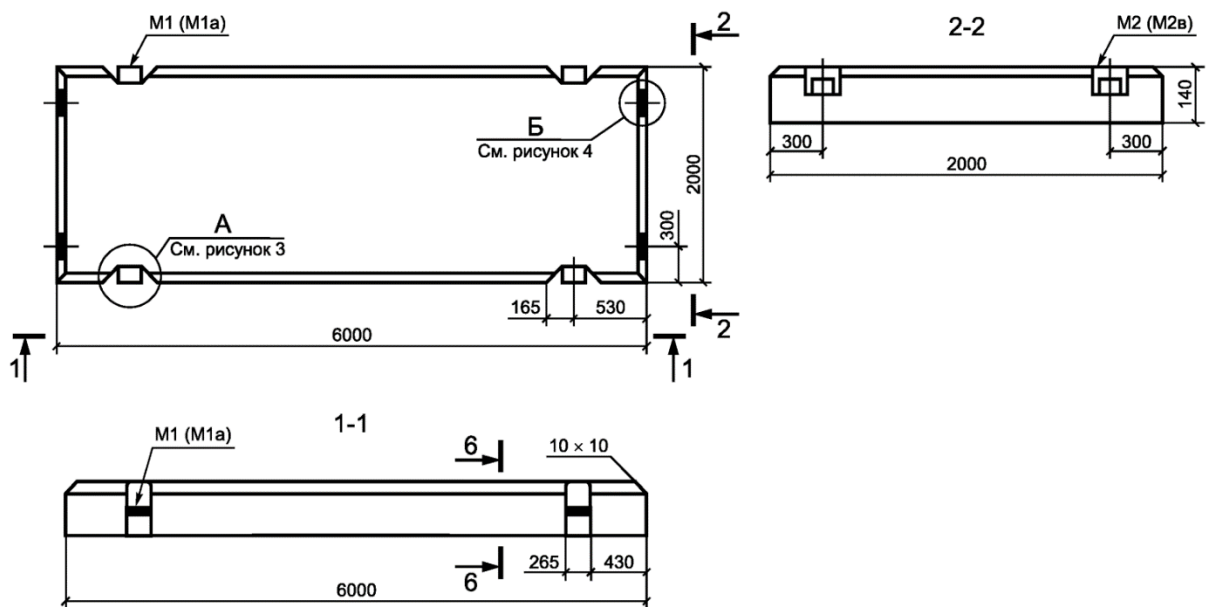


Рисунок 6.1 – Внешний вид и основные размеры плиты ПАГ-14

Для приготовления самоуплотняющейся бетонной смеси использовались следующие компоненты: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ООО «ЮУГПК», щебень из плотных горных пород 5-20 мм, кварцевый песок с модулем крупности 1,8, минеральный порошок МП-2 из карбонатных горных пород, микрокремнезём МК-85 НЛМК, суперпластификатор на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров Sika ViscoCrete 25 HE-C, вода. Качество применяемых материалов соответствовало требованиям действующих нормативов и технических стандартов.

Состав самоуплотняющейся бетонной смеси представлен в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Состав самоуплотняющейся бетонной смеси

Содержание компонентов, кг/м ³						
Портланд-цемент	Микрокремнезём	Минеральный порошок	Песок	Щебень	Вода	Суперпластификатор
350	50	150	820	1000	160	5,5

Удобоукладываемость самоуплотняющейся бетонной смеси по расплыву конуса составляла 700 мм, вязкость t_{500} – 8 с. Полученная бетонная смесь укладывалась в формы без вибрирования. Изделия твердели в нормальных условиях.

Основные физико-механические характеристики самоуплотняющегося бетона представлены в таблице 6.6.

Таблица 6.6 – Свойства самоуплотняющегося бетона

Характеристика	Показатель
Предел прочности при сжатии в возрасте 1 суток, МПа	16,4
Предел прочности при сжатии в возрасте 2 суток, МПа	32,6
Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа	70,5
Класс по прочности на сжатие	B50
Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа	6,3
Класс по прочности на растяжение при изгибе	B _{tb} 4,8
Водопоглощение по массе, %	2,2
Марка по морозостойкости	F ₂₀₀
Марка по истираемости	G1

Выявлено, что данная партия соответствует заявленным характеристикам и может использоваться для изготовления железобетонных плит для дорожных покрытий.

Процесс изготовления железобетонных плит ПАГ-14 для дорожных покрытий с использованием самоуплотняющейся бетонной смеси с комплексной органоминеральной добавкой представлен на рисунках 6.2-6.6.

Акт опытно-промышленного внедрения самоуплотняющейся бетонной смеси представлен в Приложении А.



Рисунок 6.2 – Подготовка опалубки и армирования плиты



Рисунок 6.3 – Укладка самоуплотняющейся бетонной смеси



Рисунок 6.4 – Внешний вид уложенной бетонной смеси



Рисунок 6.5 – Распалубка железобетонной плиты



Рисунок 6.6 – Внешний вид изготовленных железобетонных плит

6.3 Выводы по 6 главе

1. Установлено, что применение комплексной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезёма в составе самоуплотняющихся бетонных смесей является целесообразным с экономической точки зрения и позволяет значительно улучшить физико-механические и эксплуатационные характеристики самоуплотняющихся бетонов при удорожании бетонной смеси на 2,2 % (154,0 руб. на 1 м³) или уменьшить её себестоимость на 8,5 % (603,66 руб. на 1 м³) за счет снижения расхода цемента при сохранении высоких показателей прочности и морозостойкости бетона.

2. Разработанный состав модифицированной самоуплотняющейся бетонной смеси с пониженным расходом цемента апробирован на предприятии ООО «ДельтаСтрой ЖБИ» при изготовлении железобетонных плит для дорожных покрытий ПАГ-14А800.1-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение высокопрочных и морозостойких бетонов из самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента за счет использования комплексной органоминеральной добавки на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и высокодисперсного микрокремнезёма.

2. Выявлены наиболее эффективные и реологически совместимые компоненты комплексной органоминеральной добавки для самоуплотняющихся бетонов по результатам исследования пуццолановой активности микрокремнезёмов различных заводов ферросплавного производства и реологической эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов с различной молекулярной структурой в цементно-минеральных суспензиях.

3. Установлены закономерности процессов гидратации портландцемента, формирования фазового состава, структуры и свойств цементного камня в присутствии компонентов комплексной органоминеральной добавки. Выявлено, что комплексное использование добавок микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора приводит к ускорению процессов гидратации цемента в возрасте 1 суток и снижению в цементном камне количества непрореагировавших минералов алита – на 13 %, белита – на 10 %, браунмиллерита – на 10 %, трехкальциевого алюмината – на 24 %, а также повышению содержания портландита на 5 % и этtringита – на 14 %, что позволяет компенсировать замедляющий эффект поликарбоксилатного суперпластификатора на рост ранней прочности цементного камня. В возрасте 28 суток использование комплексной добавки приводит к формированию структуры цементного камня с пониженным содержанием портландита на 40 %, этtringита на 11 % и повышенным содержанием аморфизированных гидросиликатов кальция на 18 %. При этом происходит значительное уплотнение структуры цементного

камня, снижение его капиллярной пористости на 17 % и повышение прочностных характеристик на 24 %, которых невозможно достигнуть при отдельном введении добавок.

4. Выявлено, что использование комплексной органоминеральной добавки приводит к уменьшению основности гидросиликатов кальция в возрасте 28 суток. Если в цементном камне с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора преобладают высокоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (II) с отношением $Ca/Si=1,6...2,0$, то при использовании комплексной добавки формируются более прочные и устойчивые низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) с отношением $Ca/Si=1,1...1,5$.

5. Получены регрессионные математические зависимости влияния компонентов комплексной органоминеральной добавки на структуру и физико-механические характеристики мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов, с помощью которых разработан наиболее рациональный состав комплексной органоминеральной добавки для самоуплотняющихся бетонов.

6. Установлены закономерности влияния рецептурных факторов, а именно доли песка в смеси заполнителей, на свойства самоуплотняющихся бетонных смесей. Выявлено, что наиболее эффективным соотношением крупного и мелкого заполнителей в составе самоуплотняющейся бетонной смеси, при котором наблюдается минимальная пустотность смеси заполнителей, достигается наилучшая удобоукладываемость бетонной смеси и наибольшая прочность бетонов, является соотношение $r_m=0,45$. Уменьшение количества песка в самоуплотняющихся бетонных смесях приводит к ухудшению структуры, расслоению и водоотделению бетонной смеси. При увеличении доли песка наблюдается увеличение вязкости и снижение подвижности самоуплотняющейся бетонной смеси.

7. Разработаны рациональные составы самоуплотняющихся бетонных смесей с комплексной органоминеральной добавкой, обладающие высокой сегрегационной устойчивостью, повышенной текучестью с расплывом конуса $PK=690...730$ мм, вязкостью $t_{500}=8...9$ с и сохраняемостью подвижности более 3

часов в пределах марки по удобоукладываемости РК2, на основе которых получены высокопрочные и морозостойкие самоуплотняющиеся бетоны с классом по прочности В55...В70 и маркой по морозостойкости F₁500...F₁1000 при пониженном расходе цемента 300...500 кг/м³.

8. Установлено, что использование комплексной органоминеральной добавки позволяет значительно снизить водоотделение самоуплотняющихся бетонных смесей и улучшить микроструктуру самоуплотняющихся бетонов. Выявлено, что в бетонах с комплексной добавкой происходит формирование более плотной и однородной структуры контактной зоны цементного камня с заполнителем и снижение капиллярной пористости на 47 %. При этом на границе раздела фаз образуются преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I) с соотношением Ca/Si=1,1...1,5 вместо рыхлых кристаллов портландита, что приводит к улучшению сцепления цементного камня с заполнителем, повышению прочности самоуплотняющихся бетонов на 23 % и увеличению их морозостойкости на 3 марки. Также установлено, что разработанная комплексная добавка позволяет сократить расход цемента в самоуплотняющихся бетонных смесях с поликарбоксилатным суперпластификатором до 30 % без снижения проектной прочности и морозостойкости бетонов при его замене минеральным порошком с удельной поверхностью 300 м²/кг.

9. Установлено, что применение комплексной добавки в составе самоуплотняющихся бетонных смесей является целесообразным с экономической точки зрения и позволяет значительно улучшить физико-механические и эксплуатационные характеристики самоуплотняющихся бетонов при удорожании бетонной смеси на 2,2 % (154,0 руб. на 1 м³) или уменьшить её себестоимость на 8,5 % (603,7 руб. на 1 м³) при сохранении высоких показателей прочности и морозостойкости бетона.

10. Разработанный состав модифицированной самоуплотняющейся бетонной смеси с пониженным расходом цемента апробирован на предприятии ООО «ДельтаСтрой ЖБИ» при изготовлении железобетонных плит для дорожных покрытий ПАГ-14А800.1-1. Теоретические и экспериментальные положения

диссертационной работы используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «ПГТУ» при подготовке бакалавров и магистров по направлениям подготовки 08.03.01 «Строительство» и 08.04.01 «Строительство».

11. Результаты диссертационного исследования могут быть рекомендованы для внедрения строительными предприятиями при изготовлении монолитных и сборных железобетонных изделий и конструкций, где требуется повышенная текучесть и сохраняемость подвижности бетонных смесей, а также высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики бетонов.

12. Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении повышения эффективности диспергирования высокодисперсных минеральных добавок путем их химической активации, изучения процессов селективной адсорбции поликарбоксилатных суперпластификаторов в цементно-минеральных системах, совершенствования составов самоуплотняющихся бетонов с комплексными органоминеральными добавками и изучения их эксплуатационных свойств в условиях воздействия агрессивных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова, О. В. Влияние кварцевого порошка и минеральных добавок на свойства высокопрочных бетонов / О. В. Александрова, Д. В. К. Нгуен, Б. И. Булгаков, В. Б. Петропавловская // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия «Материалы. Конструкции. Технологии». – 2020. – № 3. – С. 7-15.
2. Анисимов, С. Н. Исследование влияния комплекса модификаторов на кинетику твердения бетонов / С. Н. Анисимов, О. В. Кононова, А. Ю. Лешканов, А. О. Смирнов // Современные проблемы науки и образования (Электронный журнал). – 2014. – № 4.
3. Анисимов, С. Н. Исследование прочности тяжелого бетона с пластифицирующими и минеральными добавками / С. Н. Анисимов, О. В. Кононова, А. О. Смирнов [и др.] // Современные проблемы науки и образования (Электронный журнал). – 2015. – № 2-1.
4. Анисимов, С. Н. Управление кинетикой набора прочности бетона при возведении монолитных конструкций в экстремальных условиях / С. Н. Анисимов, Ю. А. Минаков, Д. А. Семагин, А. О. Смирнов // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия «Материалы. Конструкции. Технологии». – 2018. – № 1(5). – С. 84-89.
5. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона / И. Н. Ахвердов. – М. : Стройиздат, 1981. – 464 с.
6. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1986. – 406 с.
7. Баженов, Ю. М. Высококачественные самоуплотняющиеся бетоны с использованием отходов сжигания угля / Ю. М. Баженов, В. В. Воронин, Л. А. Алимов [и др.] // Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12. – № 12(111). – С. 1385-1391.
8. Баженов, Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М. : Издательство АСВ, 2006. – 368 с.

9. Баженов, Ю. М. Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов / Ю. М. Баженов, В. Р. Фаликман, Б. И. Булгаков // Вестник МГСУ. – 2012. – № 12. – С. 125-133.
10. Баженов, Ю. М. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы / Ю. М. Баженов, Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Строительные материалы. – 2014. – № 3. – С. 6-14.
11. Байков, А. А. Портландцемент и теория твердения гидравлических цементов / А. А. Байков // Техничко-экономический вестник. – 1923. – Т. 3. – № 6-7. – С. 206-215.
12. Балыков, А. С. Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны и фибробетоны на основе высоконаполненных модифицированных цементных вяжущих: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Балыков Артемий Сергеевич. – Саранск, 2018. – 228 с.
13. Батраков, В. Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы / В. Г. Батраков // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 4-7.
14. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В. Г. Батраков. – М. : Технопроект, 1998. – 768 с.
15. Батраков, В. Г. Применение отходов ферросплавного производства с пониженным содержанием микрокремнезема / В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, А. В. Пирожников [и др.] // Бетон и железобетон. – 1989. – № 3. – С. 22-24.
16. Батудаева, А. В. Высокопрочные модифицированные бетоны из самовыравнивающихся смесей / А. В. Батудаева, Г. С. Кардумян, С. С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 2005. – № 4. – С. 14-18.
17. Богданов, Р. Р. Самоуплотняющийся бетон для гидроизоляции плоских кровель зданий: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Богданов Руслан Равильевич. – Казань, 2019. – 194 с.
18. Болотских, О. Н. Самоуплотняющийся бетон и его диагностика / О. Н. Болотских // Технологии бетонов. – 2008. – № 10. – С. 28-31.
19. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М. : Высшая школа, 1980. – 472 с.

20. Величко, Е. Г. К проблеме формирования дисперсного состава и свойств высокопрочного бетона / Е. Г. Величко, Ю. С. Шумилина // Вестник МГСУ. – 2020. – Т. 15. – № 2. – С. 235-243.

21. Вовк, А. И. Адсорбция суперпластификаторов на продуктах гидратации минералов портландцементного клинкера. Закономерности процесса и строение адсорбционных слоев / А. И. Вовк // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62. – № 2. – С. 161-169.

22. Вовк, А. И. Влияние химии пластифицирующих добавок на экономию цемента в товарном бетоне / А. И. Вовк // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2018. – № 1(50). – С. 40-47.

23. Вовк, А. И. Добавки для бетонов с высокой морозостойкостью: от техногенных продуктов к специализированным синтетическим веществам / А. И. Вовк // Гидротехника. – 2020. – № 3(60). – С. 68-72.

24. Вовк, А. И. Суперпластификаторы в бетоне: еще раз о сульфате натрия, наноструктурах и эффективности / А. И. Вовк // Бетон и железобетон. – 2009. – № 2. – С. 23-25.

25. Волков, Ю. С. Самоуплотняющиеся смеси - новое слово в технологии бетона. Часть 1 / Ю. С. Волков // Технологии бетонов. – 2014. – № 9. – С. 30-35.

26. Волков, Ю. С. Самоуплотняющиеся смеси - новое слово в технологии бетона. Часть 2 / Ю. С. Волков // Технологии бетонов. – 2014. – № 10. – С. 28-34.

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

28. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М. : Высшая школа, 1981. – 334 с.

29. ГОСТ 10060-2012 Бетоны. Методы определения морозостойкости. – М. : Стандартиформ, 2018. – 23 с.

30. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по

контрольным образцам. – М. : Стандартиформ, 2018. – 36 с.

31. ГОСТ 10181-2014 Смеси бетонные. Методы испытаний. – М. : Стандартиформ, 2015. – 28 с.

32. ГОСТ 12730.1-2020 Бетоны. Методы определения плотности. – М. : Стандартиформ, 2021. – 12 с.

33. ГОСТ 12730.3-2020 Бетоны. Метод определения водопоглощения. – М. : Стандартиформ, 2021. – 7 с.

34. ГОСТ 12730.4-2020 Бетоны. Методы определения параметров пористости. – М. : Стандартиформ, 2021. – 13 с.

35. ГОСТ 23732-2011 Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – М. : Стандартиформ, 2019. – 16 с.

36. ГОСТ 25912-2015 Плиты железобетонные предварительно напряженные для аэродромных покрытий. Технические условия. – М. : Стандартиформ, 2015. – 35 с.

37. ГОСТ 27006-2019 Бетоны. Правила подбора состава. – М. : Стандартиформ, 2019. – 15 с.

38. ГОСТ 30459-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности. – М. : Стандартиформ, 2010. – 18 с.

39. ГОСТ 30744-2001 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. – М. : Госстрой России, ГУП ЦПП, 2001. – 36 с.

40. ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2003. – 6 с.

41. ГОСТ 310.4-81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2003. – 11 с.

42. ГОСТ 31108-2020 Цементы общестроительные. Технические условия. – М. : Стандартиформ, 2020. – 19 с.

43. ГОСТ 32761-2014 Дороги автомобильные общего пользования. Порошок минеральный. Технические требования. – М. : Стандартиформ, 2019. – 13 с.

44. ГОСТ 8267-93 Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2018. – 14 с.
45. ГОСТ 8269.0-97 Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. – М. : Стандартинформ, 2018. – 56 с.
46. ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытаний. – М. : Стандартинформ, 2018. – 34 с.
47. ГОСТ 8736-2014 Песок для строительных работ. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2019. – 11 с.
48. ГОСТ Р 56593-2015 Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Методы испытаний. – М. : Стандартинформ, 2016. – 11 с.
49. ГОСТ Р 58002-2017/EN 12350-8:2010 Испытания бетонной смеси. Часть 8. Самоуплотняющийся бетон. Испытание смеси на расплыв. – М. : Стандартинформ, 2018. – С. 11.
50. ГОСТ Р 58894-2020 Микрокремнезем конденсированный для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2020. – 19 с.
51. ГОСТ Р 59714-2021 Смеси бетонные самоуплотняющиеся. Технические условия. – М. : ФГБУ «РСТ», 2021. – 15 с.
52. Гусев, Б. В. Бетоны с наполнителями различной дисперсности и их наномодификация / Б. В. Гусев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2019. – Т. 11. – № 4. – С. 384-393.
53. Гусев, Б. В. Наноструктурирование бетонных материалов / Б. В. Гусев // Промышленное и гражданское строительство. – 2016. – № 1. – С. 7-10.
54. Гусев, Б. В. Проблемы создания наноматериалов и развития нанотехнологий в строительстве / Б. В. Гусев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – Т. 1. – № 2. – С. 5-9.
55. Гусев, Б. В. Вибрационная технология бетона / Б. В. Гусев, В. Г. Зазимко. – Киев : Будівельник, 1991. – 160 с.

56. Гусев, Б. В. Способы повышения технических характеристик мелкозернистых бетонов дорожных изделий / Б. В. Гусев, В. Д. Кудрявцева, И. Н. Минсадров // Транспортное строительство. – 2009. – № 5. – С. 14-15.

57. Гусев, Б. В. Исследование процессов наноструктурирования в мелкозернистых бетонах с добавкой наночастиц диоксида кремния / Б. В. Гусев, И. Н. Минсадров, П. В. Мироевский, Н. С. Трутнев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – Т. 1. – № 3. – С. 8-14.

58. Гусев, Б. В. Свойства бетона с использованием поликарбоксилатных добавок при кавитационной обработке / Б. В. Гусев, Д. И. Оленич, И. Г. Джагарян // Инновации и инвестиции. – 2019. – № 3. – С. 239-242.

59. Десов, А. Е. Структура, прочность и деформации бетонов / А. Е. Десов. – М. : Стройиздат, 1966. – 366 с.

60. Добролюбов, Г. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / Г. Добролюбов, В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – М. : Стройиздат, 1983. – 213 с.

61. Добшиц, Л. М. Морозостойкость бетонов транспортных сооружений и пути ее повышения: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Добшиц Лев Михайлович. – М., 2000. – 385 с.

62. Добшиц, Л. М. Долговечность бетонов транспортных сооружений и пути ее повышения / Л. М. Добшиц // Технологии бетонов. – 2014. – № 4(93). – С. 32-36.

63. Добшиц, Л. М. Пути повышения долговечности бетонов / Л. М. Добшиц // Строительные материалы. – 2017. – № 10. – С. 4-9.

64. Добшиц, Л. М. Прочность жестких бетонных смесей с поликарбоксилатными пластификаторами / Л. М. Добшиц, С. Н. Анисимов, А. О. Смирнов [и др.] // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия «Материалы. Конструкции. Технологии». – 2020. – № 4(16). – С. 6-13.

65. Добшиц, Л. М. Влияние поликарбоксилатных суперпластификаторов на структурообразование цементных паст / Л. М. Добшиц, О. В. Кононова, С. Н. Анисимов, А. Ю. Лешканов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 5-5. –

С. 945-948.

66. Добшиц, Л. М. Влияние кварцевого наполнителя и суперпластификатора Glenium® ACE 430 на раннюю прочность мелкозернистого бетона с ускорителем твердения / Л. М. Добшиц, О. В. Кононова, А. О. Смирнов [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11-9. – С. 1901-1905.

67. Егорова, Е. В. Самоуплотняющиеся бетоны с полифункциональным модификатором на основе отходов промышленности: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Егорова Елена Владимировна. – Макеевка, 2016. – 161 с.

68. Ерофеев, В. Т. Исследование прочности композитов, наполненных порошками карбонатных пород / В. Т. Ерофеев, О. В. Тараканов, И. В. Ерофеева [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 1(36). – С. 5-13.

69. Ерофеев, В. Т. Свойства модифицированных порошково-активированных бетонов / В. Т. Ерофеев, О. В. Тараканов, А. И. Родин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 7. – С. 27-49.

70. Зоткин, А. Г. Бетоны с эффективными добавками / А. Г. Зоткин. – М. : Инфра-Инженерия, 2014. – 160 с.

71. Ибрагимов, Р. А. Тяжелые бетоны с комплексной добавкой на основе эфиров поликарбоксилатов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Ибрагимов Руслан Абдирашитович. – Казань, 2011. – 184 с.

72. Иванов, И. М. Влияние комплекса «микрокремнезем-суперпластификатор» на формирование структуры и свойств цементного камня / И. М. Иванов, Л. Я. Крамар, А. А. Кирсанова, В. Тьери // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 32-40.

73. Иващенко, Ю. Г. Структурообразующая роль органоминеральных добавок при твердении цементных композиций / Ю. Г. Иващенко, С. М. Зинченко, Н. А. Козлов // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2013. – Т. 3. – № 1. – С. 168-171.

74. Иващенко, Ю. Г. Исследование влияния комплексного органоминерального модификатора на процессы структурообразования и

кинетику набора прочности цементных композиций / Ю. Г. Иващенко, Н. А. Козлов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 4. – С. 15-18.

75. Иващенко, Ю. Г. Оценка роли активных минеральных наполнителей в формировании структуры композиционных строительных материалов / Ю. Г. Иващенко, Р. Т. Мамешов, М. П. Кочергина // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. – 2020. – № 1. – С. 39-43.

76. Изотов, В. С. Исследование продуктов гидратации портландцемента, модифицированного комплексной добавкой / В. С. Изотов, Р. А. Ибрагимов // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 2. – С. 228-232.

77. Изотов, В. С. Химические добавки для бетона / В. С. Изотов, Р. А. Ибрагимов. – М. : Инфинити, 2015. – 318 с.

78. Изотов, В. С. Химические добавки для модификации бетона: монография / В. С. Изотов, Ю. А. Соколова. – М. : Издательство «Палеотип», 2006. – 244 с.

79. Калашников, В. И. Как превратить бетоны старого поколения в высокоэффективные бетоны нового поколения / В. И. Калашников // Технологии бетонов. – 2015. – № 11-12. – С. 27-35.

80. Калашников, В. И. Расчет составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов / В. И. Калашников // Строительные материалы. – 2008. – № 10. – С. 4-6.

81. Калашников, В. И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего. Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов / В. И. Калашников // Строительные материалы. – 2016. – № 1-2. – С. 96-103.

82. Калашников, В. И. Влияние вида супер- и гиперпластификаторов на реотехнологические свойства цементно-минеральных суспензий, порошковых бетонных смесей и прочностные свойства бетонов / В. И. Калашников, Е. В. Гуляева, Д. М. Валиев // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2011. – № 12. – С. 40-45.

83. Калашников, В. И. Суспензионно-наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения / В. И. Калашников, В. Т. Ерофеев, О. В. Тараканов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2016. – № 4 (688). – С. 30-37.

84. Калашников, В. И. Новые представления о механизме действия суперпластификаторов, совместно размолотых с цементом или минеральными породами / В. И. Калашников, М. Н. Мороз, О. В. Тараканов [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – № 9. – С. 70-75.

85. Калашников, В. И. Высокодисперсные наполнители для порошково-активированных бетонов нового поколения / В. И. Калашников, Р. Н. Москвин, Е. А. Белякова [и др.] // Системы. Методы. Технологии. – 2014. – № 2(22). – С. 113-118.

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

87. Каприелов, С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С. С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – № 4. – С. 16-20.

88. Каприелов, С. С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С. С. Каприелов, В. Г. Батраков, А. В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1999. – № 6. – С. 6-10.

89. Каприелов, С. С. Модифицированные бетоны нового поколения в сооружениях ММДЦ «Москва-Сити» / С. С. Каприелов, В. И. Травуш, Н. И. Карпенко [и др.] // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 13-17.

90. Каприелов, С. С. Сверхвысокопрочный самоуплотняющийся фибробетон для монолитных конструкций / С. С. Каприелов, И. А. Чилин // Вестник НИЦ «Строительство». – 2017. – № 1(12). – С. 14-22.

91. Каприелов, С. С. Новый национальный стандарт на самоуплотняющиеся бетонные смеси / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, И. А. Арзуманов, И. А. Чилин // Вестник НИЦ «Строительство». – 2021. – № 3(30). –

С. 30-40.

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

93. Каприелов, С. С. О подборе составов высококачественных бетонов с органоминеральными модификаторами / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, Г. С. Кардумян, И. А. Чилин // Строительные материалы. – 2017. – № 12. – С. 58-63.

94. Каприелов, С. С. Новые модифицированные бетоны / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, Г. С. Кардумян. – М. : ООО «Предприятие Мастер Бетон», 2010. – 258 с.

95. Кинд, В. В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях / В. В. Кинд. – М. : Госэнергоиздат, 1955. – 320 с.

96. Комаринский, М. В. Литые и самоуплотняющиеся бетонные смеси / М. В. Комаринский, С. И. Смирнов, Д. Е. Бурцева // Строительство уникальных зданий и сооружений. – 2015. – № 11. – С. 106-118.

97. Кононова, О. В. Эффективность применения доменного гранулированного шлака в бетонах с добавкой на основе поликарбоксилатного эфира / О. В. Кононова, С. Н. Анисимов, А. О. Смирнов, А. Ю. Лешканов // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 6-2. – С. 259-263.

98. Кононова, О. В. Теория и методология научных исследований: учебно-методическое пособие / О. В. Кононова, В. М. Вайнштейн, А. Н. Мирошин. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2018. – 88 с.

99. Кононова, О. В. Бетоны с минеральными добавками: монография / О. В. Кононова, Л. М. Добшиц. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2014. – 168 с.

100. Кононова, О. В. Исследование особенностей формирования прочности квазисамоуплотняющегося бетона с микрокремнеземом / О. В. Кононова, А. О. Смирнов // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 9-2. – С. 327-331.

101. Кравцов, А. В. Эффективные самоуплотняющиеся бетоны, модифицированные активированным медеплавильным шлаком: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Кравцов Алексей Владимирович. – Кострома, 2019. – 199 с.

102. Крамар, Л. Я. Модификаторы цементных бетонов и растворов / Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, Е. А. Гамалий [и др.]. – Челябинск : ООО «Искра-Профи», 2012. – 202 с.

103. Крамар, Л. Я. Современные суперпластификаторы для бетонов, особенности их применения и эффективность / Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, Т. Н. Черных [и др.] // Строительные материалы. – 2016. – № 11. – С. 21-25.

104. Кузнецова, Т. В. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М. : Высшая школа, 1989. – 384 с.

105. Курбатова, И. И. Химия гидратации портландцемента / И. И. Курбатова. – М. : Стройиздат, 1977. – 154 с.

106. Ларионова, З. М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З. М. Ларионова, Л. В. Никитина, В. Р. Гарашин. – М. : Стройиздат, 1977. – 264 с.

107. Малинин, Ю. С. К вопросу о гидратации и твердении портландцемента / Ю. С. Малинин, Л. Я. Лопатникова, В. Н. Гусева, Н. Д. Клишанис. – М. : Стройиздат, 1964. – 147-164 с.

108. Минаков, Ю. А. Пластифицированные малоцементные бетоны с добавкой микрокремнезема / Ю. А. Минаков, О. В. Кононова, А. О. Смирнов [и др.] // Современные проблемы науки и образования (Электронный журнал). – 2015. – № 2-1.

109. Муртазаев, С.-А. Ю. Разработка составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов на основе комплексных модификаторов / С.-А. Ю. Муртазаев, М. Ш. Саламанова, М. С. Куразов [и др.] // Устойчивое развитие науки и образования. – 2017. – № 11. – С. 102-108.

110. Мчедлов-Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1988. – 304 с.

111. Мчедлов-Петросян, О. П. Тепловыделение вяжущих веществ и бетонов / О. П. Мчедлов-Петросян, А. В. Ушеров-Маршак, А. М. Урженко. – М. : Стройиздат, 1984. – 224 с.

112. Наруть, В. В. Безусадочный самоуплотняющийся бетон на основе бетонного лома для полов промышленных зданий: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Наруть Виталий Викторович. – М., 2021. – 204 с.

113. Несветаев, Г. В. Технология самоуплотняющихся бетонов / Г. В. Несветаев // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 24-28.

114. Несветаев, Г. В. Самоуплотняющиеся бетоны: модуль упругости и мера ползучести / Г. В. Несветаев, А. Н. Давидюк // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 68-71.

115. Несветаев, Г. В. Самоуплотняющиеся бетоны (SCC): усадка / Г. В. Несветаев, А. Н. Давидюк // Строительные материалы. – 2009. – № 8. – С. 52-54.

116. Несветаев, Г. В. Самоуплотняющиеся бетоны: некоторые факторы, определяющие текучесть смеси / Г. В. Несветаев, А. Н. Давидюк, Б. А. Хетагуров // Строительные материалы. – 2009. – № 3. – С. 54-57.

117. Несветаев, Г. В. О проектировании состава высокопрочного самоуплотняющегося бетона / Г. В. Несветаев, Г. С. Кардумян // Бетон и железобетон. – 2012. – № 6. – С. 8-11.

118. ОДМ 218.3.070-2016 Методические рекомендации по разработке рецептуры самоуплотняющегося бетона с заданными свойствами по водонепроницаемости для буронабивных свай. – М. : Росавтодор, 2016. – 76 с.

119. Патент № 2603991 С1 Российская Федерация. Мелкозернистая самоуплотняющаяся бетонная смесь / О. В. Кононова, С. Н. Анисимов, А. Ю. Лешканов, А. О. Смирнов; заявитель и патентообладатель Поволжский государственный технологический университет. – № 2015117992/03; заявл. 13.05.2015; опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34. – С. 5.

120. Петропавловская, В. Б. Использование минеральных ультрадисперсных модификаторов на основе отходов промышленности в гипсовых композитах / В. Б. Петропавловская // Строительные материалы. – 2018. – № 8. – С. 18-23.

121. Петропавловская, В. Б. Применение пластификаторов в модифицированных гипсовых композитах / В. Б. Петропавловская, М. Ю.

Завадько, К. С. Петропавловский [и др.] // Строительные материалы. – 2019. – № 1-2. – С. 28-35.

122. Полак, А. Ф. Твердение минеральных вяжущих веществ / А. Ф. Полак, В. В. Бабков, Е. П. Андреева. – Уфа : Башкирское книжное издательство, 1990. – 215 с.

123. Пустовгар, А. П. Влияние кварцевой муки на технологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей / А. П. Пустовгар, И. С. Иванова, А. А. Еленова [и др.] // Вестник МГСУ. – 2018. – Т. 13. – № 6. – С. 717-728.

124. Рамачандран, В. С. Добавки в бетон: справочное пособие / В. С. Рамачандран, Р. Ф. Фельдман, М. Коллепарди [и др.]. – М. : Стройиздат, 1988. – 575 с.

125. Рамачандран, В. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Д. Бодуэн. – М. : Стройиздат, 1986. – 278 с.

126. Ратинов, В. Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – М. : Стройиздат, 1989. – 188 с.

127. Рояк, Г. С. Применение поликарбоксилатов в бетоне - современный путь повышения качества бетонных смесей и бетона / Г. С. Рояк, И. В. Грановская, В. С. Добкин [и др.] // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2008. – № 3-4. – С. 114-118.

128. Рояк, Г. С. Бетон для транспортного строительства / Г. С. Рояк, И. В. Грановская, А. Ю. Тарасова [и др.] // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2010. – № 4-5. – С. 46-53.

129. Сленьков, В. А. Эффективность применения пластифицирующих добавок в производстве тяжелого бетона / В. А. Сленьков, О. В. Кононова, А. О. Смирнов [и др.] // Современные проблемы науки и образования (Электронный журнал). – 2015. – № 2-1.

130. Смирнов, А. О. Влияние добавок суперпластификатора и микрокремнезёма на свойства самоуплотняющихся бетонов / А. О. Смирнов // Научному прогрессу – творчество молодых: материалы XIV международной молодежной научной конференции по естественнонаучным и техническим

дисциплинам. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2019. – Т. 4. – С. 148-150.

131. Смирнов, А. О. Исследование свойств модифицированных бетонов с органоминеральными добавками / А. О. Смирнов // Инженерные кадры – будущее инновационной экономики России: материалы III Всероссийской студенческой конференции. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2017. – Т. 5. – С. 65-67.

132. Смирнов, А. О. Композиционный бетон с высокодисперсным наполнителем / А. О. Смирнов // Интеллектуальная собственность и современные техника и технологии для развития экономики: материалы II республиканской молодежной научно-практической конференции. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2015. – С. 51-55.

133. Смирнов, А. О. Роль микрокремнезёма в формировании структуры бетона / А. О. Смирнов // Научному прогрессу – творчество молодых: материалы XIII международной молодежной научной конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2018. – Т. 4. – С. 171-174.

134. Смирнов, А. О. Влияние органоминеральной добавки на формирование свойств и долговечность модифицированных бетонов / А. О. Смирнов, О. В. Кононова // Двадцать первые Вавиловские чтения: материалы международной междисциплинарной научной конференции. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2018. – Т. 2. – С. 254-257.

135. Смирнов, А. О. Влияние добавки микрокремнезёма на свойства цементных композиций / А. О. Смирнов, А. Ю. Лешканов // Двадцать вторые Вавиловские чтения: материалы международной междисциплинарной научной конференции. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2019. – Т. 2. – С. 241-244.

136. Смирнов, А. О. Применение минеральных добавок в модифицированных бетонах / А. О. Смирнов, А. Ю. Лешканов // Научному прогрессу – творчество молодых: материалы XII международной молодежной научной конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2017. – Т. 4. – С. 98-100.

137. Смирнов, А. О. Применение отходов ферросплавного производства в бетонах нового поколения / А. О. Смирнов, А. Ю. Лешканов // Проблемы и

перспективы инновационного развития экономики регионов России: материалы V Международной научно-практической конференции молодых преподавателей, аспирантов и студентов. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2018. – С. 30-35.

138. Смирнов, А. О. Влияние микрокремнезёма на твердение бетона с добавкой поликарбонатного суперпластификатора / А. О. Смирнов, А. Ю. Лешканов, С. Н. Анисимов, О. В. Кононова // Восемнадцатые Вавиловские чтения: материалы международной междисциплинарной научной конференции. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2015. – Т. 2. – С. 189-191.

139. Смирнов, А. О. Структурообразование бетонов с органоминеральными добавками / А. О. Смирнов, А. Ю. Лешканов, О. В. Кононова // Научному прогрессу – творчество молодых: материалы XI международной молодежной научной конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам. – Йошкар-Ола : ПГТУ, 2016. – Т. 4. – С. 209-212.

140. Соловьянчик, А. Р. Опыт применения самоуплотняющихся бетонных смесей при сооружении мостов и тоннелей / А. Р. Соловьянчик, В. Н. Коротин, И. С. Пуляев, Н. С. Третьякова // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2012. – № 3(25). – С. 8-21.

141. Соломатов, В. И. Особенности формирования свойств цементных композиций при различной дисперсности цементов и наполнителей / В. И. Соломатов, О. В. Кононова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 1991. – № 5. – С. 42-45.

142. Соломатов, В. И. Цементные композиции с кремнеземистыми наполнителями / В. И. Соломатов, В. П. Селяев, А. П. Федорцов, Е. А. Борисова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 1990. – № 6. – С. 53-56.

143. СТО 70386662-306-2013 Добавки на основе эфиров поликарбонатных для изготовления вибрационных и самоуплотняющихся бетонов. – М. : ООО «БАСФ Строительные системы», 2013. – 73 с.

144. Тараканов, О. В. Эффективность применения комплексных органоминеральных добавок для бетонов / О. В. Тараканов, Т. К. Акчурин, Е. С. Утюгова // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-

строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2020. – № 1(78). – С. 174-181.

145. Тараканов, О. В. Влияние комплексных минеральных добавок на прочность и состав гидратации цементных материалов / О. В. Тараканов, Е. А. Белякова // Региональная архитектура и строительство. – 2020. – № 4(45). – С. 46-52.

146. Тараканов, О. В. Формирование микроструктуры цементных материалов с минеральными и комплексными добавками / О. В. Тараканов, Е. А. Белякова // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 4(33). – С. 60-69.

147. Тараканов, О. В. Влияние компонентов комплексных добавок на фазовый состав и микроструктуру цементного камня / О. В. Тараканов, Е. А. Белякова, Е. С. Утюгова // Региональная архитектура и строительство. – 2019. – № 4(41). – С. 68-73.

148. Тараканов, О. В. Перспективы применения комплексных добавок в бетонах нового поколения / О. В. Тараканов, В. И. Калашников // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 1 (39). – С. 223-229.

149. Тараканов, О. В. Оценка влияния карбонатного микронаполнителя на кинетику начального структурообразования и состав гидратных фаз цементных систем / О. В. Тараканов, В. И. Калашников, Е. А. Белякова, К. А. Стешкина // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 2. – С. 40-46.

150. Тараканов, О. В. Самоуплотняющиеся бетоны нового поколения на основе местных сырьевых ресурсов / О. В. Тараканов, В. И. Калашников, Е. А. Белякова, Р. Н. Москвин // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 2. – С. 47-53.

151. Тарасов, В. Н. Оценка эффективности применения поликарбоксилатных суперпластификаторов для производства бетона / В. Н. Тарасов, Б. В. Гусев, С. Ю. Петрунин [и др.] // Вестник науки и образования Северо-Запада России. – 2018. – Т. 4. – № 1. – С. 29-40.

152. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М. : Мир, 1996. – 560 с.
153. Титова, Л. А. Разработка национального стандарта на методы испытания самоуплотняющейся бетонной смеси / Л. А. Титова, М. И. Бейлина, В. Л. Хлопук, В. А. Шабалин // Вестник НИЦ «Строительство». – 2021. – № 3(30). – С. 108-116.
154. Трофимов, Б. Я. Основы повышения морозостойкости тяжелого бетона / Б. Я. Трофимов // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2015. – № 4-5(40). – С. 58-75.
155. Трофимов, Б. Я. Синергетика структуры и долговечности бетона / Б. Я. Трофимов, Л. Я. Крамар, К. В. Шулдяков // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2020. – № 2(59). – С. 26-37.
156. Ушеров-Маршак, А. В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы / А. В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 8-12.
157. Ушеров-Маршак, А. В. Добавки нового поколения / А. В. Ушеров-Маршак // Химические и минеральные добавки в бетон. – Харьков : Колорит, 2005. – С. 45-50.
158. Фаликман, В. Р. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве строительных материалов / В. Р. Фаликман // Вестник НИЦ «Строительство». – 2017. – № 1(12). – С. 68-79.
159. Фаликман, В. Р. Поликарбоксилатные гиперпластификаторы: вчера, сегодня, завтра / В. Р. Фаликман // Популярное бетоноведение. – 2009. – № 2. – С. 86-90.
160. Фаликман, В. Р. Отечественный опыт производства и применения самоуплотняющегося бетона / В. Р. Фаликман, В. В. Денискин, О. О. Калашников, В. Ю. Сорокин // Национальная Ассоциация Ученых. – 2015. – № 2-3. – С. 68-73.
161. Шейкин, А. Е. Цементные бетоны высокой морозостойкости / А. Е. Шейкин, Л. М. Добшиц. – Ленинград : Стройиздат, 1989. – 127 с.
162. Шейкин, А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. – М. : Стройиздат, 1979. – 344 с.
163. Шейнин, А. М. Использование микрокремнезёма в дорожном бетоне /

А. М. Шейнин, С. В. Эккель // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2005. – № 2(33). – С. 28-33.

164. Шейнин, А. М. Современные требования к дорожному бетону / А. М. Шейнин, С. В. Эккель // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2011. – № 3. – С. 58-66.

165. Шейнфельд, А. В. Научные основы модифицирования бетонов комплексными органоминеральными добавками на основе техногенных пуццоланов и поверхностноактивных веществ: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Шейнфельд Андрей Владимирович. – М., 2015. – 367 с.

166. Шейнфельд, А. В. Органоминеральные модификаторы как фактор, повышающий долговечность железобетонных конструкций / А. В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 2014. – № 3. – С. 16-21.

167. Шейнфельд, А. В. Особенности формирования иерархической микро- и наноструктуры цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами / А. В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 2016. – № 2. – С. 16-21.

168. Шулдяков, К. В. Тяжелые бетоны, стойкие к циклическим воздействиям в суровых условиях эксплуатации: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Шулдяков Кирилл Владимирович. – Челябинск, 2020. – 178 с.

169. Эккель, С. В. Некоторые особенности оценки морозостойкости дорожного бетона / С. В. Эккель // Технологии бетонов. – 2015. – № 7-8. – С. 17-21.

170. Эккель, С. В. Особые требования к цементу для бетона монолитных покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов / С. В. Эккель // Технологии бетонов. – 2014. – № 1(90). – С. 36-41.

171. Якобсон, М. Я. Актуальность и перспективы применения цементобетона в дорожном строительстве / М. Я. Якобсон, А. А. Кузнецова, А. С. Введенская // Транспортное строительство. – 2016. – № 9. – С. 7-10.

172. Якобсон, М. Я. Опыт и перспективы применения дорожных бетонов с отсевами дробления / М. Я. Якобсон, А. М. Шейнин // Строительные материалы. –

2004. – № 9. – C. 10-11.

173. Aïtcin, P.-C. High-Performance Concrete / P.-C. Aïtcin. – Quebec : E&FnSpon, 2004. – 364 p.

174. Aïtcin, P.-C. Science and Technology of Concrete Admixtures. Sci. Technol. Concr. Admixtures / P.-C. Aïtcin, R. J. Flatt. – Elsevier, 2016. – 666 p.

175. Anisimov, S. Self-compacting fine-grained concrete for reinforced concrete frame joints filling / S. Anisimov, O. Kononova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 365. – № 3. – P. 032050.

176. Baronio, G. Mechanical properties and durability of super plasticized silica fume mortars / G. Baronio, G. Mantegazza, G. Carminati // Admixtures for Concrete. Improvement of Properties: Proceedings of the International Symposium held by RILEM. – 1990. – P. 241-254.

177. Brouwers, H. J. H. Self-compacting concrete: Theoretical and experimental study / H. J. H. Brouwers, H. J. Radix // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35. – № 11. – P. 2116-2136.

178. Campos, H. F. Comparison of the Silica Fume Content for High-Strength Concrete Production: Chemical Analysis of the Pozzolanic Reaction and Physical Behavior by Particle Packing / H. F. Campos, N. S. Kleina, J. M. Filhoa // Materials Research. – 2020. – Vol. 23. – № 5.

179. Dadsetan, S. Mechanical and microstructural properties of self-compacting concrete blended with metakaolin, ground granulated blast-furnace slag and fly ash / S. Dadsetan, J. Bai // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 146. – P. 658-667.

180. Felekoğlu, B. Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete / B. Felekoğlu, H. Sarikahya // Construction and Building Materials. – 2008. – Vol. 22. – № 9. – P. 1972-1980.

181. Flatt, R. J. Conclusions and outlook on the future of concrete admixtures / R. J. Flatt // Science and Technology of Concrete Admixtures. – 2016. – P. 527-530.

182. Flatt, R. Superplasticizers and the rheology of concrete / R. Flatt, I.

Schober // Understanding the Rheology of Concrete. – Elsevier, 2012. – P. 144-208.

183. Gesoğlu, M. Properties of self-compacting concretes made with binary, ternary, and quaternary cementitious blends of fly ash, blast furnace slag, and silica fume / M. Gesoğlu, E. Güneyisi, E. Özbay // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23. – № 5. – P. 1847-1854.

184. Guru Jawahar, J. Micro and macrolevel properties of fly ash blended self compacting concrete / J. Guru Jawahar, C. Sashidhar, I. V. Ramana Reddy [et al.] // Materials and Design. – 2013. – Vol. 46. – P. 696-705.

185. Haehnel, C. Interaction Between Cements and Superplasticizers / C. Haehnel, H. Lombois-Burger // Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement. – 2007. – P. 111-125.

186. Han, S. Mechanistic study on the effect of sulfate ions on polycarboxylate superplasticisers in cement / S. Han, J. Plank // Advances in Cement Research. – 2013. – Vol. 25. – № 4. – P. 200-207.

187. Juenger, M. C. G. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete / M. C. G. Juenger, R. Siddique // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 78. – P. 71-80.

188. Justnes, H. A ^{29}Si MAS NMR study of the pozzolanic activity of condensed silica fume and the hydration of di- and tricalcium silicates / H. Justnes, I. Meland, J. O. Bjoergum [et al.] // Advances in Cement Research. – 1990. – Vol. 3. – № 11. – P. 111-116.

189. Koizumi, K. Effects of Chemical Admixtures on the Silicate Structure of Hydrated Portland Cement / K. Koizumi, Y. Umemura // Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement. – 2007. – P. 64-71.

190. Kong, F. R. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste / F. R. Kong, L. S. Pan, C. M. Wang [et al.] // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 105. – P. 545-553.

191. Korpa, A. Phase development in normal and ultra high performance cementitious systems by quantitative X-ray analysis and thermoanalytical methods / A.

Korpa, T. Kowald, R. Trettin // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – Vol. 39. – № 2. – P. 69-76.

192. Kovler, K. Properties of fresh and hardened concrete / K. Kovler, N. Roussel // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Vol. 41. – № 7. – P. 775-792.

193. Lesti, M. Ca²⁺-mediated interaction between microsilica and polycarboxylate comb polymers in a model cement pore solution / M. Lesti, S. Ng, J. Plank // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 93. – № 10. – P. 3493-3498.

194. Lewis, R. Microsilica as an Addition / R. Lewis, P. Fidjestøl // *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. – Elsevier, 2019. – P. 509-535.

195. Li, P. P. Effect of PCE-type superplasticizer on early-age behaviour of ultra-high performance concrete (UHPC) / P. P. Li, Q. L. Yu, H. J. H. Brouwers. – 2017.

196. Lin, W. T. Effects of sand/aggregate ratio on strength, durability, and microstructure of self-compacting concrete / W. T. Lin // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 242. – P. 118046.

197. Long, W. J. Sustainable design and ecological evaluation of low binder self-compacting concrete / W. J. Long, Y. Gu, J. Liao [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – Vol. 167. – P. 317-325.

198. Lothenbach, B. The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement / B. Lothenbach, F. Wirmefeld // *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement*. – 2007. – P. 211-233.

199. Mardani-Aghabaglou, A. Effect of Cement C3A Content on Properties of Cementitious Systems Containing High-Range Water-Reducing Admixture / A. Mardani-Aghabaglou, B. Felekoğlu, K. Ramyar // *Journal of Materials in Civil Engineering*. – 2017. – Vol. 29. – № 8. – P. 04017066.

200. Meng, W. Influence of silica fume and polycarboxylate ether dispersant on hydration mechanisms of cement / W. Meng, P. Lunkad, A. Kumar [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – № 47. – P. 26814-26823.

201. Muller, A. C. A. Influence of silica fume on the microstructure of cement

pastes: New insights from ^1H NMR relaxometry / A. C. A. Muller, K. L. Scrivener, J. Skibsted [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – Vol. 74. – P. 116-125.

202. Okamura, H. Self-Compacting Concrete / H. Okamura, M. Ouchi // *J. of Advanced Concrete Technology*. – 2003. – Vol. 1. – № 1. – P. 5-15.

203. Okamura, H. Self-compacting high performance concrete / H. Okamura, M. Ouchi // *Progress in Structural Engineering and Materials*. – 1998. – Vol. 1. – № 4. – P. 378-383.

204. Papadakis, V. G. Supplementary cementing materials in concrete / V. G. Papadakis, S. Tsimas // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – Vol. 32. – P. 1525-1532.

205. Plank, J. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption / J. Plank, C. Hirsch // *Cement and Concrete Research*. – 2007. – Vol. 37. – № 4. – P. 537-542.

206. Plank, J. Chemical admixtures - Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. Vol. 78 / J. Plank, E. Sakai, C. W. Miao [et al.]. – Elsevier Ltd, 2015.

207. Plank, J. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PCE compatibility with silica fume / J. Plank, C. Schroefl, M. Gruber [et al.] // *Journal of Advanced Concrete Technology*. – 2009. – Vol. 7. – № 1. – P. 5-12.

208. Poon, C. S. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete / C. S. Poon, S. C. Kou, L. Lam // *Construction and Building Materials*. – 2006. – Vol. 20. – № 10. – P. 858-865.

209. Ramachandran, A. R. Hydration of Trical silicate at Fixed pH / A. R. Ramachandran, M. W. Arutzeck // *8th International Congress on the Chemistry of Cement*. Rio de Janeiro. – 1986. – Vol. 3. – P. 225-230.

210. Regnaud, L. Changes in Cement Paste and Mortar Fluidity after mixing induced by PCP: A parametric study / L. Regnaud, A. Nonat, S. Pourche [et al.] // *Proceedings of the 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*. – 2006. – P. 389-408.

211. Rossen, J. E. Composition of C-S-H in pastes with increasing levels of silica fume addition / J. E. Rossen, B. Lothenbach, K. L. Scrivener // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – Vol. 75. – P. 14-22.

212. Sabet, F. A. Mechanical and durability properties of self consolidating high performance concrete incorporating natural zeolite, silica fume and fly ash / F. A. Sabet, N. A. Libre, M. Shekarchi // *Construction and Building Materials*. – 2013. – Vol. 44. – P. 175-184.

213. Sakai, E. Relation between the shape of silica fume and the fluidity of cement paste at low water to powder ratio / E. Sakai, Y. Kakinuma, K. Yamamoto, M. Daimon // *Journal of Advanced Concrete Technology*. – 2009. – Vol. 7. – № 1. – P. 13-20.

214. Schmidt, W. Influences of superplasticizer modification and mixture composition on the performance of self-compacting concrete at varied ambient temperatures / W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, H. C. Kühne, B. Meng // *Cement and Concrete Composites*. – 2014. – Vol. 49. – P. 111-126.

215. Schröfl, C. Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC) / C. Schröfl, M. Gruber, J. Plank // *Cement and Concrete Research*. – 2012. – Vol. 42. – № 11. – P. 1401-1408.

216. Shi, C. A review on mixture design methods for self-compacting concrete / C. Shi, Z. Wu, K. Lv [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 84. – P. 387-398.

217. Smirnov, A. Development of high-strength self-compacting concrete with low fineness modulus sand / A. Smirnov, L. Dobshits, S. Anisimov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 869. – № 3. – P. 032039.

218. Smirnov, A. O. Effect of superplasticizer and silica fume on the properties of self-compacting mortars / A. O. Smirnov, L. M. Dobshits, S. N. Anisimov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 896. – № 1. – P. 012095.

219. Su, N. A new method for the mix design of medium strength flowing

concrete with low cement content / N. Su, B. Miao // *Cement and Concrete Composites*. – 2003. – Vol. 25. – № 2. – P. 215-222.

220. The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use. – SCC European Project Group, 2005. – 63 p.

221. Velichko, E. G. Problems and prospects of self-compacting concrete mixes for high-strength concrete / E. G. Velichko // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 896. – P. 012090.

222. Wang, X. The effects of silica fume on C3A hydration / X. Wang, P. Hou, J. Yu [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 250. – № July. – P. 118766.

223. Wei, Y. Quantitative evaluation of hydrated cement modified by silica fume using QXRD, ²⁷Al MAS NMR, TG-DSC and selective dissolution techniques / Y. Wei, W. Yao, X. Xing [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 36. – P. 925-932.

224. Wu, Z. Changes in rheology and mechanical properties of ultra-high performance concrete with silica fume content / Z. Wu, K. H. Khayat, C. Shi // *Cement and Concrete Research*. – 2019. – Vol. 123. – P. 105786.

225. Yamada, K. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer / K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2000. – Vol. 30. – № 2. – P. 197-207.

226. Yoshioka, K. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals / K. Yoshioka, E.-I. Tazawa, K. Kawai [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – Vol. 32. – № 10. – P. 1507 – 1513.

227. Zhou, M. Mixture design methods for ultra-high-performance concrete - a review / M. Zhou, Z. Wu, X. Ouyang [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. – 2021. – Vol. 124. – № May. – P. 104242.

228. Zuo, W. Optimum design of low-binder Self-Compacting Concrete based on particle packing theories / W. Zuo, J. Liu, Q. Tian [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 163. – P. 938-948.

ПРИЛОЖЕНИЕ А – Результаты статистической обработки экспериментальных данных

Таблица А.1 – Результаты статистической обработки предела прочности при сжатии цементного камня с модифицирующими добавками в возрасте 1, 3 и 28 суток

Состав	$X_{\text{ср}}$, МПа	S, МПа	V, %	95 % доверительный интервал	
				X_{min} , МПа	X_{max} , МПа
1 сутки					
Без добавок	36,8	1,41	3,83	33,3	40,3
МК	30,2	1,64	5,42	26,1	34,3
ПКЭ	30,0	1,25	4,16	26,9	33,1
КД	38,2	1,31	3,42	35,0	41,4
3 сутки					
Без добавок	56,4	2,60	4,61	49,9	62,9
МК	45,1	2,01	4,45	40,1	50,1
ПКЭ	65,9	1,61	2,44	61,9	69,9
КД	68,3	2,25	3,30	62,7	73,9
28 суток					
Без добавок	81,7	3,33	4,07	73,4	90,0
МК	73,2	3,27	4,47	65,1	81,3
ПКЭ	96,0	4,45	4,64	84,9	107,1
КД	101,3	3,90	3,85	91,6	111,0

Таблица А.2 – Результаты статистической обработки плотности цементного камня с модифицирующими добавками в возрасте 28 суток

Состав	$X_{\text{ср}}$, кг/м ³	S, кг/м ³	V, %	95 % доверительный интервал	
				X_{min} , кг/м ³	X_{max} , кг/м ³
Без добавок	1935	13,2	0,68	1902	1968
МК	1865	10,5	0,56	1839	1891
ПКЭ	1953	6,2	0,32	1937	1969
КД	1945	7,8	0,40	1926	1964

Таблица А.3 – Результаты статистической обработки открытой капиллярной пористости цементного камня с модифицирующими добавками в возрасте 28 суток

Состав	$X_{\text{ср}}$, %	S, %	V, %	95 % доверительный интервал	
				X_{min} , %	X_{max} , %
Без добавок	27,8	0,80	2,88	25,8	29,8
МК	28,7	1,08	3,77	26,0	31,4
ПКЭ	27,1	0,56	2,05	25,7	28,5
КД	23,0	0,53	2,30	21,7	24,3

Таблица А.4 – Результаты статистической обработки предела прочности при сжатии бетонов с модифицирующими добавками в возрасте 1, 2 и 28 суток

Состав	X_{cp} , МПа	S, МПа	V, %	95 % доверительный интервал	
				X_{min} , МПа	X_{max} , МПа
1 сутки					
Без добавок	12,0	0,70	5,83	10,3	13,7
МБ	15,4	0,75	4,90	13,5	17,3
ПКЭ	26,5	1,11	4,20	23,7	29,3
КД	31,6	1,15	3,66	28,6	34,4
КД -20%Ц	23,0	1,06	4,60	20,4	25,6
КД -40%Ц	15,8	0,66	4,15	14,2	17,4
2 сутки					
Без добавок	25,1	1,05	4,20	22,5	27,7
МБ	36,5	1,37	3,77	33,1	39,9
ПКЭ	52,5	1,61	3,07	48,5	46,5
КД	56,5	1,61	2,85	52,5	60,5
КД -20%Ц	45,8	1,37	3,00	42,4	49,2
КД -40%Ц	33,3	1,54	4,62	29,5	37,1
28 суток					
Без добавок	48,0	1,76	3,66	43,6	52,4
МБ	68,4	2,51	3,66	62,2	74,6
ПКЭ	74,9	2,01	2,68	69,9	79,9
КД	92,5	3,12	3,38	84,7	100,3
КД -20%Ц	85,6	2,51	2,93	79,4	91,8
КД -40%Ц	77,3	2,52	3,27	71,0	83,6

Таблица А.5 – Результаты статистической обработки плотности бетонов с модифицирующими добавками в возрасте 28 суток

Состав	X_{cp} , кг/м ³	S, кг/м ³	V, %	95 % доверительный интервал	
				X_{min} , кг/м ³	X_{max} , кг/м ³
Без добавок	2353	14,1	0,60	2318	2388
МБ	2379	11,5	0,48	2350	2408
ПКЭ	2498	14,5	0,58	2462	2534
КД	2530	10,1	0,40	2505	2555
КД -20%Ц	2522	9,2	0,36	2499	2545
КД -40%Ц	2511	11,5	0,46	2482	2540

Таблица А.6 – Результаты статистической обработки открытой капиллярной пористости бетонов с модифицирующими добавками в возрасте 28 суток

Состав	X_{cp} , %	S, %	V, %	95 % доверительный интервал	
				X_{min} , %	X_{max} , %
Без добавок	15,5	0,89	5,73	13,3	17,7
МБ	9,0	0,44	4,84	7,9	10,1
ПКЭ	9,2	0,44	4,74	8,1	10,3
КД	4,9	0,23	4,68	4,3	5,5
КД -20%Ц	5,0	0,26	5,29	4,3	5,7
КД -40%Ц	5,4	0,26	4,90	4,7	6,1

Таблица А.7 – Результаты статистической обработки морозостойкости бетона без модифицирующих добавок

Число циклов	$X_{cp}^{I(II)}$, МПа	$\sigma_n^{I(II)}$, МПа	$V_m^{I(II)}$, %	$X_{min}^{I(II)}$, МПа	$0,9X_{min}^I$, МПа	Марка F
0	46,8	1,36	2,90	42,5	38,2	–
3	46,1	1,65	3,58	40,8	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F ₁ 100
5	44,9	1,75	3,89	39,3	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F ₁ 200
8	28,6	3,40	11,88	17,8	$X_{min}^{II} < 0,9X_{min}^I$	–

Таблица А.8 – Результаты статистической обработки морозостойкости самоуплотняющегося бетона с добавкой ПКЭ

Число циклов	$X_{cp}^{I(II)}$, МПа	$\sigma_n^{I(II)}$, МПа	$V_m^{I(II)}$, %	$X_{min}^{I(II)}$, МПа	$0,9X_{min}^I$, МПа	Марка F
0	74,5	1,50	2,02	69,7	62,7	–
8	73,3	1,41	1,92	68,8	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F ₁ 300
12	72,6	1,80	2,47	66,9	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F ₁ 400
15	71,6	2,28	3,19	64,3	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F ₁ 500
19	68,3	2,82	4,12	59,3	$X_{min}^{II} < 0,9X_{min}^I$	–

Таблица А.9 – Результаты статистической обработки морозостойкости самоуплотняющегося бетона с комплексной добавкой КД

Число циклов	$X_{cp}^{I(II)}$, МПа	$\sigma_n^{I(II)}$, МПа	$V_m^{I(II)}$, %	$X_{min}^{I(II)}$, МПа	$0,9X_{min}^I$, МПа	Марка F
0	91,9	2,38	2,59	84,3	75,9	–
15	90,5	2,14	2,36	83,7	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F ₁ 500
19	89,9	2,91	3,24	80,6	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F ₁ 600
27	88,8	3,11	3,50	78,9	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F ₁ 800
35	87,2	3,35	3,84	76,5	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F ₁ 1000

Таблица А.10 – Результаты статистической обработки морозостойкости самоуплотняющегося бетона с добавкой КД -20%Ц

Число циклов	$X_{cp}^{I(II)}$, МПа	$\sigma_n^{I(II)}$, МПа	$V_m^{I(II)}$, %	$X_{min}^{I(II)}$, МПа	$0,9X_{min}^I$, МПа	Марка F
0	85,1	2,43	2,85	77,4	69,6	–
12	83,5	2,52	3,02	75,5	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F1400
15	83,2	2,48	2,98	75,3	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F1500
19	82,3	2,72	3,30	73,6	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F1600
27	80,3	3,11	3,87	70,4	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F1800
35	63,5	5,58	8,79	45,7	$X_{min}^{II} < 0,9X_{min}^I$	–

Таблица А.11 – Результаты статистической обработки морозостойкости самоуплотняющегося бетона с добавкой КД -40%Ц

Число циклов	$X_{cp}^{I(II)}$, МПа	$\sigma_n^{I(II)}$, МПа	$V_m^{I(II)}$, %	$X_{min}^{I(II)}$, МПа	$0,9X_{min}^I$, МПа	Марка F
0	77,0	1,84	2,40	71,1	64,0	–
5	76,2	2,28	2,99	68,9	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F1200
8	75,6	2,52	3,34	67,6	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F1300
12	74,	2,43	3,25	66,9	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F1400
15	73,1	2,67	3,65	64,6	$X_{min}^{II} > 0,9X_{min}^I$	F1500
19	62,9	4,03	6,41	50,1	$X_{min}^{II} < 0,9X_{min}^I$	–

ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Результаты регрессионного анализа

Таблица Б.1 – Результаты регрессионного анализа модели водоцементного отношения самоуплотняющейся мелкозернистой бетонной смеси в зависимости от состава комплексной органоминеральной добавки

№ п/п	Матрица эксперимента		Экспериментальное значение \bar{Y}_i	Дисперсия измерения S_i^2	Расчетное значение \hat{Y}_i	ΔY_i	ΔY_i^2
	Содержание ПКЭ, % Вяж X_1	Содержание МК, % Вяж X_2					
1	0,4	0	0,46	0,00008	0,4623	-0,00228	0,000005
2	0,4	5	0,50	0,00010	0,5023	-0,00228	0,000005
3	0,4	10	0,54	0,00003	0,5423	-0,00228	0,000005
4	0,4	15	0,58	0,00024	0,5823	-0,00228	0,000005
5	0,8	0	0,39	0,00029	0,3845	0,00548	0,000030
6	0,8	5	0,41	0,00007	0,4095	0,00048	0,000000
7	0,8	10	0,43	0,00013	0,4345	-0,00452	0,000020
8	0,8	15	0,45	0,00026	0,4595	-0,00952	0,000091
9	1,2	0	0,37	0,00026	0,3717	-0,00172	0,000003
10	1,2	5	0,38	0,00006	0,3817	-0,00172	0,000003
11	1,2	10	0,39	0,00005	0,3917	-0,00172	0,000003
12	1,2	15	0,40	0,00006	0,4017	-0,00172	0,000003
$\sum S_i^2 =$				0,00163	$\sum \Delta Y_i^2 =$		0,000174

1. Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} = \frac{0,00029}{0,00163} = 0,178.$$

При $\alpha = 0,05$, $N = 12$, $f = n - 1 = 2$, $G_{\text{табл}} = 0,3924$.

$$G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}; 0,178 < 0,3924$$

Гипотеза об однородности дисперсий подтверждается.

2. Проверка гипотезы адекватности модели по критерию Фишера:

$$S_{\text{ад}}^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 / f_1 = \frac{0,000174}{7} = 0,0000249$$

$$S_{\{\bar{Y}\}}^2 = \sum_{i=1}^N S_i^2 / (N \cdot n) = \frac{0,00163}{12 \cdot 3} = 0,0000453$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{\bar{Y}\}}^2} = \frac{0,0000249}{0,0000453} = 0,55$$

При $\alpha = 0,05$, $f_1 = N - l = 7$, $f_2 = N(n - 1) = 24$, $F_{\text{табл}} = 2,44$.

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}; 0,55 < 2,44$$

Гипотеза об адекватности модели подтверждается.

Заключение: модель (4.1) адекватно отражает исследуемую зависимость.

$$B/C = 0,605 - 0,438X_1 + 0,011X_2 + 0,203X_1^2 - 0,0075X_1X_2$$

Поверхность отклика модели представлена на рисунке 4.1.

Таблица Б.2 – Результаты регрессионного анализа модели прочности при сжатии мелкозернистого бетона в возрасте 2 суток в зависимости от состава комплексной органоминеральной добавки

№ п/п	Матрица эксперимента		Экспериментальное значение \bar{Y}_i	Дисперсия измерения S_i^2	Расчетное значение \hat{Y}_i	ΔY_i	ΔY_i^2
	Содержание ПКЭ, % Вяж X_1	Содержание МК, % Вяж X_2					
1	0,4	0	31,80	1,213	31,80	0,00	0,0000
2	0,4	5	28,60	1,554	29,31	-0,71	0,5055
3	0,4	10	24,90	0,744	24,98	-0,08	0,0058
4	0,4	15	19,60	0,730	18,79	0,81	0,6545
5	0,8	0	39,00	2,890	38,08	0,92	0,8391
6	0,8	5	37,90	1,005	37,55	0,35	0,1232
7	0,8	10	34,50	3,333	35,16	-0,66	0,4409
8	0,8	15	30,40	1,201	30,93	-0,53	0,2798
9	1,2	0	33,80	3,199	34,96	-1,16	1,3549
10	1,2	5	37,40	0,560	36,38	1,02	1,0424
11	1,2	10	36,10	1,694	35,94	0,16	0,0243
12	1,2	15	33,80	2,171	33,66	0,14	0,0199
$\Sigma S_i^2 =$				20,294	$\Sigma \Delta Y_i^2 =$		5,2903

1. Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} = \frac{3,333}{20,294} = 0,164.$$

При $\alpha = 0,05$, $N = 12$, $f = n - 1 = 2$, $G_{\text{табл}} = 0,3924$.

$$G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}; 0,164 < 0,3924$$

Гипотеза об однородности дисперсий подтверждается.

2. Проверка гипотезы адекватности модели по критерию Фишера:

$$S_{\text{ад}}^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 / f_1 = \frac{5,2903}{6} = 0,882$$

$$S_{\{\bar{Y}\}}^2 = \sum_{i=1}^N S_i^2 / (N \cdot n) = \frac{20,294}{12 \cdot 3} = 0,564$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{\bar{Y}\}}^2} = \frac{0,882}{0,564} = 1,56$$

При $\alpha = 0,05$, $f_1 = N - l = 6$, $f_2 = N(n - 1) = 24$, $F_{\text{табл}} = 2,51$.

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}; 1,56 < 2,51$$

Гипотеза об адекватности модели подтверждается.

Заключение: модель (4.2) адекватно отражает исследуемую зависимость.

$$R_2 = 16,1 + 51,0X_1 - 0,702X_2 - 29,4X_1^2 - 0,037X_1^2 + 0,975X_1X_2$$

Поверхность отклика модели представлена на рисунке 4.2.

Таблица Б.3 – Результаты регрессионного анализа модели прочности при сжатии мелкозернистого бетона в возрасте 7 суток в зависимости от состава комплексной органоминеральной добавки

№ п/п	Матрица эксперимента		Экспериментальное значение \bar{Y}_i	Дисперсия измерения S_i^2	Расчетное значение \hat{Y}_i	ΔY_i	ΔY_i^2
	Содержание ПКЭ, % Вяж X_1	Содержание МК, % Вяж X_2					
1	0,4	0	44,90	2,621	44,26	0,64	0,4096
2	0,4	5	40,30	3,086	42,20	-1,90	3,6100
3	0,4	10	37,80	4,001	38,19	-0,39	0,1521
4	0,4	15	33,90	2,413	32,23	1,67	2,7889
5	0,8	0	55,10	8,501	53,62	1,48	2,1904
6	0,8	5	54,30	5,602	53,96	0,34	0,1156
7	0,8	10	52,30	3,282	52,35	-0,05	0,0025
8	0,8	15	47,10	4,215	48,79	-1,69	2,8561
9	1,2	0	49,60	4,674	51,78	-2,18	4,7524
10	1,2	5	56,80	8,066	54,52	2,28	5,1984
11	1,2	10	55,20	3,961	55,31	-0,11	0,0121
12	1,2	15	54,30	5,602	54,15	0,15	0,0225
$\sum S_i^2 =$				56,024	$\sum \Delta Y_i^2 =$		22,1106

1. Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} = \frac{8,501}{56,024} = 0,152.$$

При $\alpha = 0,05$, $N = 12$, $f = n - 1 = 2$, $G_{\text{табл}} = 0,3924$.

$$G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}; 0,152 < 0,3924$$

Гипотеза об однородности дисперсий подтверждается.

2. Проверка гипотезы адекватности модели по критерию Фишера:

$$S_{\text{ад}}^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 / f_1 = \frac{22,1106}{6} = 3,685$$

$$S_{\{\bar{Y}\}}^2 = \sum_{i=1}^N S_i^2 / (N \cdot n) = \frac{56,024}{12 \cdot 3} = 1,556$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{\bar{Y}\}}^2} = \frac{3,685}{1,556} = 2,37$$

При $\alpha = 0,05$, $f_1 = N - l = 6$, $f_2 = N(n - 1) = 24$, $F_{\text{табл}} = 2,51$.

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}; 2,37 < 2,51$$

Гипотеза об адекватности модели подтверждается.

Закключение: модель (4.3) адекватно отражает исследуемую зависимость.

$$R_7 = 23,7 + 65,4X_1 - 0,697X_2 - 35,0X_1^2 - 0,039X_2^2 + 1,2X_1X_2$$

Поверхность отклика модели представлена на рисунке 4.3.

Таблица Б.4 – Результаты регрессионного анализа модели прочности при сжатии мелкозернистого бетона в возрасте 28 суток в зависимости от состава комплексной органоминеральной добавки

№ п/п	Матрица эксперимента		Экспериментальное значение \bar{Y}_i	Дисперсия измерения S_i^2	Расчетное значение \hat{Y}_i	ΔY_i	ΔY_i^2
	Содержание ПКЭ, % Вяж X_1	Содержание МК, % Вяж X_2					
1	0,4	0	55,20	5,789	54,57	0,63	0,3944
2	0,4	5	52,90	3,358	54,32	-1,42	2,0079
3	0,4	10	51,60	1,065	51,91	-0,31	0,0973
4	0,4	15	48,50	6,586	47,36	1,14	1,3064
5	0,8	0	72,30	9,932	71,23	1,07	1,1492
6	0,8	5	74,00	8,762	73,75	0,25	0,0610
7	0,8	10	72,90	3,720	74,13	-1,23	1,5080
8	0,8	15	72,20	6,777	72,35	-0,15	0,0234
9	1,2	0	68,00	8,786	69,87	-1,87	3,4894
10	1,2	5	76,50	9,364	75,17	1,33	1,7609
11	1,2	10	79,60	4,435	78,33	1,27	1,6180
12	1,2	15	78,40	5,532	79,33	-0,93	0,8705
$\sum S_i^2 =$				74,105	$\sum \Delta Y_i^2 =$		14,2865

1. Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{i\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} = \frac{9,932}{74,105} = 0,134.$$

При $\alpha = 0,05$, $N = 12$, $f = n - 1 = 2$, $G_{\text{табл}} = 0,3924$.

$$G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}; 0,134 < 0,3924$$

Гипотеза об однородности дисперсий подтверждается.

2. Проверка гипотезы адекватности модели по критерию Фишера:

$$S_{\text{ад}}^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 / f_1 = \frac{14,2865}{6} = 2,381$$

$$S_{\{\bar{Y}\}}^2 = \sum_{i=1}^N S_i^2 / (N \cdot n) = \frac{74,105}{12 \cdot 3} = 2,058$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{\bar{Y}\}}^2} = \frac{2,381}{2,058} = 1,16$$

При $\alpha = 0,05$, $f_1 = N - l = 6$, $f_2 = N(n - 1) = 24$, $F_{\text{табл}} = 2,51$.

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}; 1,16 < 2,51$$

Гипотеза об адекватности модели подтверждается.

Закключение: модель (4.4) адекватно отражает исследуемую зависимость.

$$R_{28} = 19,9 + 109,2X_1 - 0,392X_2 - 56,3X_1^2 - 0,043X_2^2 + 1,39X_1X_2$$

Поверхность отклика модели представлена на рисунке 4.4.

Таблица Б.5 – Результаты регрессионного анализа модели прочности при изгибе мелкозернистого бетона в возрасте 28 суток в зависимости от состава комплексной органоминеральной добавки

№ п/п	Матрица эксперимента		Экспериментальное значение \bar{Y}_i	Дисперсия измерения S_i^2	Расчетное значение \hat{Y}_i	ΔY_i	ΔY_i^2
	Содержание ПКЭ, % Вяж X_1	Содержание МК, % Вяж X_2					
1	0,4	0	7,80	0,128	7,44	0,36	0,1296
2	0,4	5	7,10	0,045	7,35	-0,25	0,0630
3	0,4	10	6,90	0,090	7,06	-0,16	0,0262
4	0,4	15	6,60	0,070	6,57	0,03	0,0007
5	0,8	0	9,90	0,274	10,22	-0,32	0,1024
6	0,8	5	10,40	0,173	10,57	-0,17	0,0279
7	0,8	10	11,00	0,085	10,71	0,29	0,0818
8	0,8	15	10,80	0,152	10,66	0,14	0,0193
9	1,2	0	9,50	0,226	9,48	0,02	0,0004
10	1,2	5	10,30	0,170	10,26	0,04	0,0014
11	1,2	10	11,00	0,085	10,85	0,15	0,0237
12	1,2	15	10,90	0,154	11,23	-0,33	0,1082
$\Sigma S_i^2 =$				1,652	$\Sigma \Delta Y_i^2 =$		0,5847

1. Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{imax}}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} = \frac{0,274}{1,652} = 0,166.$$

При $\alpha = 0,05$, $N = 12$, $f = n - 1 = 2$, $G_{\text{табл}} = 0,3924$.

$$G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}; 0,166 < 0,3924$$

Гипотеза об однородности дисперсий подтверждается.

2. Проверка гипотезы адекватности модели по критерию Фишера:

$$S_{\text{ад}}^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 / f_1 = \frac{0,5847}{6} = 0,097$$

$$S_{\{\bar{Y}\}}^2 = \sum_{i=1}^N S_i^2 / (N \cdot n) = \frac{1,652}{12 \cdot 3} = 0,046$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{\bar{Y}\}}^2} = \frac{0,097}{0,046} = 2,11$$

При $\alpha = 0,05$, $f_1 = N - l = 6$, $f_2 = N(n - 1) = 24$, $F_{\text{табл}} = 2,51$.

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}; 2,11 < 2,51$$

Гипотеза об адекватности модели подтверждается.

Заключение: модель (4.4) адекватно отражает исследуемую зависимость.

$$R_{\text{изг}} = 1,14 + 20,15X_1 - 0,085X_2 - 11,0X_1^2 - 0,004X_2^2 + 0,218X_1X_2$$

Поверхность отклика модели представлена на рисунке 4.5.

Таблица Б.6 – Результаты регрессионного анализа модели плотности мелкозернистого бетона в возрасте 28 суток в зависимости от состава комплексной органоминеральной добавки

№ п/п	Матрица эксперимента		Экспериментальное значение \bar{Y}_i	Дисперсия измерения S_i^2	Расчетное значение \hat{Y}_i	ΔY_i	ΔY_i^2
	Содержание ПКЭ, % Вяж X_1	Содержание МК, % Вяж X_2					
1	0,4	0	2187	387,42	2186,64	0,36	0,1296
2	0,4	5	2138	73,14	2134,97	3,03	9,2112
3	0,4	10	2081	433,06	2082,14	-1,14	1,2996
4	0,4	15	2028	148,06	2028,17	-0,16	0,0272
5	0,8	0	2230	179,02	2232,28	-2,28	5,1984
6	0,8	5	2206	311,45	2205,01	0,99	0,9900
7	0,8	10	2178	75,90	2176,58	1,42	2,0164
8	0,8	15	2149	41,56	2147,01	1,99	3,9800
9	1,2	0	2232	244,11	2229,92	2,08	4,3264
10	1,2	5	2228	79,42	2227,05	0,95	0,9120
11	1,2	10	2221	177,58	2223,02	-2,02	4,0804
12	1,2	15	2219	123,10	2217,85	1,15	1,3340
$\sum S_i^2 =$				2273,83	$\sum \Delta Y_i^2 =$		33,5053

1. Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} = \frac{433,06}{2273,83} = 0,190.$$

При $\alpha = 0,05$, $N = 12$, $f = n - 1 = 2$, $G_{\text{табл}} = 0,3924$.

$$G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}; 0,190 < 0,3924$$

Гипотеза об однородности дисперсий подтверждается.

2. Проверка гипотезы адекватности модели по критерию Фишера:

$$S_{\text{ад}}^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 / f_1 = \frac{33,5053}{6} = 5,584$$

$$S_{\{\bar{Y}\}}^2 = \sum_{i=1}^N S_i^2 / (N \cdot n) = \frac{2273,83}{12 \cdot 3} = 63,162$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{\bar{Y}\}}^2} = \frac{5,584}{63,162} = 0,09$$

При $\alpha = 0,05$, $f_1 = N - l = 7$, $f_2 = N(n - 1) = 24$, $F_{\text{табл}} = 2,51$.

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}; 0,09 < 2,51$$

Гипотеза об адекватности модели подтверждается.

Заключение: модель (4.5) адекватно отражает исследуемую зависимость.

$$\rho = 2093 + 294,1X_1 - 15,1X_2 - 150,0X_1^2 - 0,023X_2^2 + 12,2X_1X_2$$

Поверхность отклика модели представлена на рисунке 4.6.

Таблица Б.7 – Результаты регрессионного анализа модели открытой капиллярной пористости мелкозернистого бетона в возрасте 28 суток в зависимости от состава комплексной органоминеральной добавки

№ п/п	Матрица эксперимента		Экспериментальное значение \bar{Y}_i	Дисперсия измерения S_i^2	Расчетное значение \hat{Y}_i	ΔY_i	ΔY_i^2
	Содержание ПКЭ, % Вяж X_1	Содержание МК, % Вяж X_2					
1	0,4	0	12,06	0,276	12,10	-0,039	0,0015
2	0,4	5	12,19	0,178	12,32	-0,134	0,0180
3	0,4	10	12,52	0,110	12,65	-0,129	0,0167
4	0,4	15	13,38	0,376	13,07	0,306	0,0935
5	0,8	0	10,24	0,042	10,00	0,243	0,0591
6	0,8	5	9,90	0,157	9,66	0,238	0,0567
7	0,8	10	9,25	0,111	9,43	-0,177	0,0313
8	0,8	15	8,92	0,151	9,29	-0,372	0,1382
9	1,2	0	9,83	0,068	10,09	-0,263	0,0691
10	1,2	5	9,15	0,134	9,20	-0,048	0,0023
11	1,2	10	8,56	0,095	8,40	0,157	0,0247
12	1,2	15	7,72	0,113	7,71	0,012	0,0001
$\sum S_i^2 =$				1,812	$\sum \Delta Y_i^2 =$		0,5113

1. Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} = \frac{0,376}{1,812} = 0,208.$$

При $\alpha = 0,05$, $N = 12$, $f = n - 1 = 2$, $G_{\text{табл}} = 0,3924$.

$$G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}; 0,208 < 0,3924$$

Гипотеза об однородности дисперсий подтверждается.

2. Проверка гипотезы адекватности модели по критерию Фишера:

$$S_{\text{ад}}^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 / f_1 = \frac{0,5113}{6} = 0,085$$

$$S_{\{\bar{Y}\}}^2 = \sum_{i=1}^N S_i^2 / (N \cdot n) = \frac{1,812}{12 \cdot 3} = 0,05$$

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{\bar{Y}\}}^2} = \frac{0,085}{0,05} = 1,70$$

При $\alpha = 0,05$, $f_1 = N - l = 6$, $f_2 = N(n - 1) = 24$, $F_{\text{табл}} = 2,51$.

$$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}; 1,70 < 2,51$$

Гипотеза об адекватности модели подтверждается.

Заключение: модель (4.6) адекватно отражает исследуемую зависимость.

$$P_0 = 16,4 - 13,5X_1 + 0,147X_2 + 6,87X_1^2 + 0,002X_2^2 - 0,28X_1X_2$$

Поверхность отклика модели представлена на рисунке 4.7.

ПРИЛОЖЕНИЕ В – Акты о внедрении результатов исследований

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Поволжский государственный
технологический университет»
(ФГБОУ ВО «ПГТУ»)
пл. Ленина, д. 3, г.Иошкар-Ола,
Республика Марий Эл, 424000
Телефон (8362) 68-68-70, факс (8362) 41-08-72
E-mail: info@volgatech.net, <http://www.volgatech.net/>
ИНН/КПП 1215021281/121501001,

№ _____
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по развитию
университетского комплекса
ФГБОУ ВО «ПГТУ»
/Роженцов А.А./



А К Т

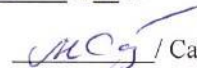
об использовании результатов научных исследований Смирнова Александра Олеговича в учебном процессе ПГТУ

Научно-техническая комиссия в составе: председателя комиссии доктора технических наук, профессора, профессора кафедры СТиАД Салихова Мухаммета Габдулхаевича и членов комиссии: кандидата технических наук, доцента кафедры СТиАД Ломоносовой Татьяны Ионовны и кандидата технических наук, доцента кафедры СТиАД Анисимова Сергея Николаевича составила настоящий акт о том, что материалы и результаты научных исследований Смирнова Александра Олеговича на тему «Самоуплотняющийся бетон с комплексной органоминеральной добавкой» использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям подготовки 08.03.01 «Строительство» и 08.04.01 «Строительство» в следующих формах:

№	Результат исследования	Учебная дисциплина	Форма использования
1	Процессы гидратации цемента с добавками микрокремнезёма и поликарбонатного суперпластификатора	Строительные материалы	Проведение лекционных и лабораторных занятий
2	Микроструктура и свойства самоуплотняющихся бетонов с комплексной органоминеральной добавкой	Долговечность строительных материалов и конструкций	Проведение лекционных и практических занятий
3	Составы самоуплотняющихся бетонных смесей с пониженным расходом цемента для дорожных покрытий	Технология производства современных дорожно-строительных материалов	Проведение лекционных и практических занятий

Материалы обсуждены и одобрены на заседании кафедры строительных технологий и автомобильных дорог, протокол № 11 от «28» 05 2021 г.

Председатель комиссии:

 / Салихов М.Г. /

Члены комиссии:

 / Ломоносова Т.И. /

 / Анисимов С.Н. /

Заведующий кафедрой:

 / Вайнштейн В.М. /

ПРИЛОЖЕНИЕ В – Акты о внедрении результатов исследований

ООО «ДельтаСтрой ЖБИ»

ОГРН 1131215001070 ИНН 1215169954 КПП 121501001
424016, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, Элеваторный проезд, д. 11А
Тел. +7 (8362) 45-18-56 e-mail: info@dts12.ru



С.А. Игнатьев

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Смирнова Александра Олеговича

Комиссия в составе: председатель – директор ООО «ДельтаСтрой ЖБИ» Игнатьев С.А., члены комиссии – технолог ООО «ДельтаСтрой ЖБИ» Серафимова А.С., канд. техн. наук, доцент кафедры строительных технологий и автомобильных дорог, руководитель территориальной испытательной строительной лаборатории ФГБОУ ВО «ПГТУ» Анисимов С.Н., аспирант ФГБОУ ВО «ПГТУ» Смирнов А.О. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Смирнова Александра Олеговича использованы в производственной деятельности ООО «ДельтаСтрой ЖБИ» при изготовлении предварительно напряженных железобетонных плит для дорожных покрытий ПАГ-14А800.1-1 в виде применения состава самоуплотняющейся бетонной смеси с комплексной модифицирующей добавкой на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокремнезема.

Для приготовления самоуплотняющейся бетонной смеси использовались следующие компоненты: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ООО «ЮУГПК», щебень из плотных горных пород 5-20 мм, кварцевый песок с модулем крупности 1,8, минеральный порошок МП-1 из карбонатных горных пород, микрокремнезем МК-85, суперпластификатор на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров Sika ViscoCrete 25 HE-C, вода.

Состав самоуплотняющейся бетонной смеси представлен в таблице.

Таблица – Состав самоуплотняющейся бетонной смеси, кг на 1 м³.

Портланд-цемент	Минеральный порошок	Микрокремнезем	Песок	Щебень	Вода	Суперпластификатор
350	150	50	820	1000	160	5,5

Удобоукладываемость самоуплотняющейся бетонной смеси по расплыву конуса составляла 700 мм, вязкость $t_{500} - 8$ с. Бетонная смесь укладывалась в формы без вибрирования. Изделия твердели в нормальных условиях.

Основные физико-механические характеристики самоуплотняющегося бетона:

- Предел прочности при сжатии в возрасте 1 суток – 16,4 МПа
- Предел прочности при сжатии в возрасте 2 суток – 32,6 МПа
- Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток – 70,5 МПа
- Предел прочности на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток – 6,3 МПа
- Марка по морозостойкости – F₂₀₀
- Марка по истираемости – G1

Использование данного состава позволило снизить технологические затраты на укладку бетонной смеси и уменьшить расход портландцемента при сохранении высоких показателей прочности и морозостойкости бетона.

Председатель комиссии:

Директор ООО «ДельтаСтрой ЖБИ»

С.А. Игнатьев

Члены комиссии:

Технолог ООО «ДельтаСтрой ЖБИ»

А.С. Серафимова

Канд. техн. наук, доцент кафедры СТиАД,
руководитель ТИСЛ ФГБОУ ВО «ПГТУ»

С.Н. Анисимов

Аспирант ФГБОУ ВО «ПГТУ»

А.О. Смирнов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2603991

МЕЛКОЗЕРНИСТАЯ САМОУПЛОТНЯЮЩАЯСЯ
БЕТОННАЯ СМЕСЬ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Поволжский государственный технологический университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015117992

Приоритет изобретения 13 мая 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 ноября 2016 г.

Срок действия патента истекает 13 мая 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.И. Ивлиев Г.И. Ивлиев

