

СЛИЗНЕВА Татьяна Евгеньевна



МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ
МЕХАНОМАГНИТОАКТИВИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ
ДОБАВКАМИ - МОДИФИКАТОРАМИ

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Иваново-2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет»

Научный консультант: Академик РААСН, заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор
Федосов Сергей Викторович

Официальные оппоненты: **Калашников Владимир Иванович,**
доктор технических наук, профессор, советник РААСН, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой «Технология строительных материалов и деревообработки» ФБГОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства»

Низина Татьяна Анатольевна,
доктор технических наук, доцент, советник РААСН, профессор кафедры «Строительные конструкции» ФБГОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»

Блиничев Валерьян Николаевич,
доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой «Машины и аппараты химических производств» ФБГОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Защита состоится 17 июня 2016 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.355.01 при Ивановском государственном политехническом университете по адресу: 153037, Иваново, ул. 8 Марта, 20, ауд. Г-204.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Ивановского государственного политехнического университета, г. Иваново, ул. 8 Марта, д. 20, <http://ivgpu.com>

Автореферат разослан « » _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

 Н.В. Заянчуковская

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В связи с расширением жилищного строительства возрастает потребность в современных строительных материалах. В последнее время большое распространение получил мелкозернистый бетон, отличающийся лучшей удобоукладываемостью, большей плотностью и однородностью структуры по сравнению с бетоном на крупном заполнителе. Благодаря своим особым свойствам мелкозернистый бетон находит широкое применение в производстве армированного бетона, тонкостенных перекрытий, стяжек, фундаментов, покрытий для полов, дорожных плит и бордюров, при возведении монолитных зданий. Однако возросшие требования к качеству мелкозернистого бетона ставят задачу по дальнейшему повышению его конструктивно-эксплуатационных, технологических и прочностных показателей. Поэтому получение новых мелкозернистых композит-бетонов повышенной прочности с пониженным удельным потреблением цемента, пластификаторов, специальных добавок является актуальным.

Для регулирования свойств мелкозернистого бетона наиболее перспективными являются способы жидкофазной активации, представляющие собой магнитную, механическую и т.п. обработку жидких компонентов бетонной смеси, которая по сравнению с твердофазной механической активацией вяжущего и заполнителя или введением в бетонную смесь химических добавок, может обеспечить прирост прочности бетона при значительном снижении расхода добавок и вяжущего. Однако при этом теория активации жидких компонентов бетонной смеси на сегодняшний день развита недостаточно, не выявлен механизм ее влияния на физические и химические свойства активированных растворов и суспензий добавок, на структуру и свойства цементных композитов, не определены рациональные составы, способы подготовки и производства мелкозернистого бетона. Это свидетельствует об актуальности исследования возможности получения высокоэффективных мелкозернистых бетонов на основе механомагнитоактивированных водных систем с органическими и неорганическими модифицирующими добавками, разработки технологий их производства и внедрения.

Данное диссертационное исследование¹ выполнено в рамках государственного задания МО РФ в сфере научной деятельности (Контракт № 11.1798.2014/К) 2014-2016 гг., входит в НИР РААСН 2009-2015 гг. в базовую часть НИР ИВГПУ 2006-2015 гг. Актуальность темы исследования подтверждена грантом РФФИ (проект № 09-08-13671) 2009-2010 гг.

Степень разработанности проблемы. Проблемы направленного воздействия на структурообразующие процессы, происходящие в цементном камне, нашли отражение в трудах таких ученых, как А.А. Байков, П.А. Ребиндер, Ю.М. Баженов, Е.М. Чернышов, Т.А. Низина, И.Н. Ахвердов, В.Г. Батраков, П.Г. Комохов, Т.В. Кузнецова, В.С. Рамачандран, А.В. Волженский, Ю.М. Бутт, С.С. Каприелов, М.Э. Розенберг, Х.Ф.У. Тейлор и др. Вопросами активации твердых компонентов бетонной смеси активно занимались И.А. Хинт, М.М. Сычев, Е.Г. Аввакумов, В.В. Бол-

¹ Научное консультирование по специальности «Строительные материалы и изделия» осуществляла советник РААСН, д.т.н., профессор М.В. Акулова

дырев, Л.Б. Сватовская, В.И. Калашников, В.Н. Блиничев, В.П. Кузьмина. Вопросы направленного влияния на структуру водных систем посвящены работы О.Я. Самойлова, Д. Эйзенберга, Г.А. Крестова, Г.Н. Зацепиной, Ю.Г. Бушуева, А.К. Лященко, Ю.И. Наберухина, С.В. Зенина, А.Н. Смирнова, R. Roy, K. Liu. Изучением активации жидких компонентов растворных смесей занимались В.И. Классен, О.П. Мчедлов-Петросян, В.Т. Ерофеев, А.Ф. Юдина, В.И. Логанина, Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов, Т.Л. Левдикова, Ю.В. Пухаренко, В.Д. Староверов, В.А. Помазкин, Е.А. Эпштейн, А.А. Матвиевский, Я.А. Карасева, и др.

Анализ зарубежных и отечественных научных и патентных публикаций показал, что наиболее перспективными направлениями изменения свойств бетонов, в том числе мелкозернистых, являются гидродинамическая, магнитная и электрохимическая активация воды затворения. Отмечено, что применение перечисленных видов жидкофазной активации приводило к повышению прочностных характеристик бетонов, а также к образованию более плотной структуры искусственного конгломерата. Несмотря на большое количество работ, посвященных жидкофазной активации, механизмы ее влияния на физико-механические показатели, структуру и свойства бетона до сих пор до конца не изучены. Кроме того, основной акцент работ зарубежных исследователей смещен в сторону изучения структуры и свойств самой воды, безотносительно к сфере ее применения.

В данном исследовании использованы теоретические и методологические разработки предшественников, но внимание акцентировано на нерешенных проблемах повышения качества мелкозернистого бетона, на разработке теоретических основ и практического применения жидкофазной активации компонентов бетонной смеси. Улучшение свойств бетонов на портландцементном и композиционном связующем достигнуто за счет совместного применения механической, магнитной и химической активации воды затворения, обеспечивающих повышение степени гидратации, приводящее к образованию плотной монолитной структуры цементной матрицы.

Целью диссертационного исследования является получение мелкозернистых бетонов с улучшенным комплексом свойств путем направленной совместной механической и магнитной активации водных систем затворения с органическими и неорганическими добавками - модификаторами, разработка научных основ формирования их структуры, состава и свойств.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- разработка теоретических принципов и научных основ получения мелкозернистых бетонов с улучшенным комплексом свойств путем направленной совместной механической и магнитной активации водных систем затворения с органическими и неорганическими добавками;
- исследование совместного влияния механической и магнитной активации на физико-химические характеристики водных систем затворения бетонов с органическими и неорганическими добавками – модификаторами;
- исследование совместного влияния механической и магнитной активации водных систем органических и неорганических добавок на процессы структурообразования цементного камня, формирование микроструктуры и поровой структуры цементных композитов;

- изучение влияния механомагнитной активации воды и водных систем с органическими и неорганическими добавками на пластично-вязкие свойства цементного теста и физико-механические характеристики цементной матрицы;
- определение зависимости фазового состава и формирования структуры цементных композиций от режимов и способов активации водных систем затворения цементной смеси, разработка математических моделей для выбора параметров проведения процесса активации;
- разработка составов и исследование свойств мелкозернистого бетона с применением активированных водных растворов электролитов - хлорида кальция и тиосульфата натрия;
- разработка составов и исследование свойств мелкозернистого бетона с применением активированных водных суспензий пластификаторов – С-3, ПВА, Na-КМЦ;
- разработка составов и исследование свойств мелкозернистого бетона с применением активированного раствора компонента композиционных вяжущих – жидкого стекла;
- разработка усовершенствованного аппарата для проведения механомагнитной жидкофазной активации и принципиальной технологической схемы производства мелкозернистого бетона с применением механомагнитной активации водных систем химических добавок;
- технико-экономическая оценка эффекта от внедрения механомагнитной активации жидких систем затворения в технологию производства мелкозернистого бетона и окупаемости затрат.

Научная новизна исследования. Основные результаты, полученные автором и составляющие научную новизну, заключаются в следующем:

Разработаны теоретические основы совместной механической и магнитной активации растворов и суспензий органических и неорганических добавок, позволяющие получать мелкозернистые бетоны при снижении расхода добавок от 30 до 200 раз по сравнению с составами, приготовленными по традиционной технологии, без снижения их функциональной способности и физико-механических характеристик бетона.

Определен характер влияния жидкофазной активации на микроструктуру цементного камня. Установлено, что применение механомагнитной активации (ММА) приводит к изменению соотношения фаз гидроксида кальция и гидросиликатов кальция (ГСК) в цементном камне. Так, в цементном камне на ММА растворах хлорида кальция (0,1% от массы цемента) и тиосульфата натрия (0,08% от массы цемента) по сравнению с использованием не активированных растворов образуется в 1,33 и в 1,32 раза больше гидросиликатов кальция и в 1,23 и 1,44 раза меньше портландита, соответственно. При использовании активированных суспензий С-3 (0,005% от массы цемента) в цементном камне образуется в 1,2 раза меньше портландита и в 1,3 раза больше ГСК; ПВА (0,005% от массы цемента) - в 1,6 раза меньше портландита и в 2,9 раза больше ГСК. Использование активированного раствора жидкого стекла (5 %-ной концентрации) приводит к уменьшению содержания гидроксида в цементном камне в 1,6 раза и увеличению гидросиликатов кальция в 2,1 раза.

Выявлена зависимость изменения фазового состава цементного камня от изменения физико-химических свойств активированных растворов, используемых в качестве затворителя бетонов. Найдено, что в результате механической и магнитной активации воды и водных растворов происходит смещение водородного показателя в сторону щелочности, повышение удельной электропроводности и температуры жидкости, изменение ионного состава. Так, при механомагнитной активации воды изменяется содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} соответственно на 1,6, 15 и 12,8%.

Установлено появление частиц наноразмерного диапазона в растворах и суспензиях модифицирующих добавок, подвергнутых механомагнитной обработке. Так, в механомагнитоактивированных растворах хлорида кальция размер частиц уменьшился до 1000 раз и составил 0,5...0,8 нм; Накарбоксиметимцеллюлозы – до 20 раз и составил 4...5 нм; Na_2SiO_3 – до 150 раз и составил 1 нм. В механомагнитоактивированных суспензиях ПВА образовались новые фракции 3...5 и 125...200 нм. Определено, что коагуляция наночастиц до размеров, преобладающих перед активацией, завершается через 7 суток после ММА.

Установлена зависимость между количеством добавок и режимами проведения механомагнитной активации (частотой вращения ротора активатора и продолжительностью активации), с одной стороны, и соотношением фаз, поровой структурой цементного камня, пластично-вязкими свойствами цементного теста, физическими и физико-механическими свойствами цементного камня и бетона, с другой стороны. Методом планирования экспериментов найдены рациональные параметры проведения процесса ММА, обеспечивающие получение мелкозернистых бетонов, обладающих оптимальной структурой и повышенными прочностными характеристиками.

Разработаны составы и технология получения мелкозернистых бетонов на активированных жидких компонентах смеси с уменьшенным от 3,5 до 200 раз содержанием добавок, уменьшенным до 14% содержанием портландцемента, обладающих повышенными на 18...22% прочностью при сжатии, в 1,3 раза морозостойкостью, в 1,2 раза термостойкостью.

Разработана усовершенствованная конструкция аппарата для активации водных систем с добавками, получен патент на полезную модель.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке научных основ получения мелкозернистых бетонов, обладающих улучшенными физическими и физико-механическими свойствами, путем направленного воздействия совместной механической и магнитной обработки жидких систем затворения, содержащих модифицирующие добавки органической и неорганической природы. В работе изложены технические и технологические решения, направленные на регулирование микроструктуры, фазового состава, поровой структуры и свойств мелкозернистых бетонов на наноуровне, позволяющие получать материалы, отличающиеся однородной структурой цементной матрицы, замкнутой пористостью и повышенной прочностью.

Полученный теоретический задел позволяет получать мелкозернистые бетоны при снижении расхода добавок от 30 до 200 раз по сравнению с составами, приго-

товленными по традиционной технологии, без снижения их функциональной способности и физико-механических характеристик бетона.

Практическая значимость работы заключается в получении мелкозернистых бетонов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами и меньшей себестоимостью. Так, при снижении удельных затрат на 5-6,5 % механомагнитная обработка водных растворов электролитов способствует повышению морозостойкости мелкозернистого бетона на 40-50 циклов, увеличению темпов набора прочности в ранние сроки твердения, удлинению сроков начала схватывания при сокращении сроков его окончания, повышению прочности на 15-22% по сравнению с бетоном, полученным по традиционной технологии. Применение механомагнитной активации жидкости затворения позволяет экономить до 10 % цемента.

Механомагнитная активация воды затворения, содержащей пластифицирующие и водоредуцирующие органические добавки, обеспечивает сохранение подвижности бетонной смеси до 100% в течение полутора-двух часов, что в 1,2-2,4 раза больше по сравнению с не активированными водными системами.

Применение механомагнитной активации позволяет в два раза сократить дозировку жидкого стекла в составе композиционного вяжущего при одновременном уменьшении количества портландцемента, что делает технологию получения мелкозернистого бетона более экономичной. При этом происходит увеличение кислото- и термостойкости бетона в 1,2...1,3 раза, повышение его прочностных характеристик от 15 до 20%.

Разработаны составы и технология получения мелкозернистых бетонов на активированных жидких компонентах смеси, основанные на использовании усовершенствованной конструкции аппарата для активации. Новая технология получения мелкозернистого бетона позволяет снизить удельные расходы на один кубометр бетона по сравнению с контрольными составами на 50...70 рублей при использовании неорганических добавок и на 156...204 рубля при использовании органических добавок.

Методология и методы исследования. Теоретическую основу исследования составили научные труды отечественных и зарубежных ученых, внесших заметный вклад в теорию гидратации и твердения цемента, теорию и практические способы направленного воздействия на процессы структурообразования в цементном камне, способы изменения свойств воды в результате внешних энергетических воздействий.

Методологической основой послужили следующие методы:

- метод планирования экспериментов, позволивший количественно оценить влияние механоактивации водных растворов, суспензий и эмульсий изучаемых функциональных добавок на свойства цементных композитов, выявить четкие зависимости физико-механических показателей от технологических параметров проведения процесса механической и механомагнитной активации, а также от концентрации добавок;

- дифференциально-термогравиметрический анализ, на основании которого исследовались особенности структурообразующих процессов, происходящих в цементных композициях на основе механомагнитоактивированных водных систем;

- рентгенофазовый анализ, позволяющий установить состав и соотношение фаз, образующихся при твердении модифицированного мелкозернистого бетона;
- метод динамического светового рассеяния на анализаторе Zetasizer Nano ZS ф. Malvern Instruments Ltd, с помощью которого определены размеры частиц в гидрозолях изучаемых добавок;
- метод низкотемпературной (77К) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA Series 1200e, позволяющий исследовать пористость цементных композитов;
- общенаучные методы теоретического и эмпирического познания.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) теоретические основы получения мелкозернистых бетонов путем совместной механической и магнитной активации водных систем органических и неорганических модифицирующих добавок, используемых для затворения бетонной смеси;
- 2) способ управления эксплуатационными характеристиками мелкозернистого бетона, основанный на знании закономерностей структурообразования цементного камня, в том числе и структуры порового пространства, на активированных водных системах с органическими и неорганическими добавками, позволяющих прогнозировать и получать мелкозернистые бетоны с заданными свойствами при экономии цемента;
- 3) зависимость между технологическими параметрами механомагнитной активации водных систем (частотой вращения ротора активатора, временем активации, количество добавки) и кинетикой твердения, физическими (плотностью, водопоглощением), физико-механическими и другими (прочностью при сжатии и при изгибе, сроками схватывания, морозостойкостью, кислото- и термостойкостью, сохранением подвижности) свойствами цементных композитов, установленная экспериментально и методом регрессионного анализа;
- 4) результаты экспериментального подтверждения влияния механической и магнитной активации на свойства воды и водных систем (водородный показатель, ионный состав, удельная электропроводность);
- 5) составы мелкозернистого бетона на ММА растворах органических и неорганических модифицирующих добавок, позволяющие снизить расходы вяжущих и добавок с сохранением его физико-механических характеристик;
- б) усовершенствованная конструкция аппарата для активации водных растворов.

Степень достоверности и апробация результатов исследования. Достоверность исследования подтверждаются корректным применением общенаучных и специальных методов, используемых в строительной науке; обсуждением основных положений на конференциях разного уровня, положительной апробацией результатов исследования.

Результаты исследования нашли практическое применение в ОАО «Домостроительный комбинат», где выпущены опытно-промышленные партии мелкозернистого бетона (Акт от 04.06.2010 г.). Разработан технологический регламент по механоактивации водного раствора силиката натрия.

Разработанная нормативно-техническая и технологическая документация по модернизации производственного процесса приготовления бетонной смеси на осно-

ве активированных водных систем с органическими и неорганическими добавками и методика по подбору составов модифицированного мелкозернистого бетона рекомендованы для практического применения при производстве мелкозернистого бетона, а также используются в учебном процессе для подготовки бакалавров и магистрантов по направлению «Строительство».

По результатам исследований получен диплом на выставке общего собрания Российской Академии Архитектурных и Строительных Наук в 2011 г.

Основные положения работы докладывались и обсуждались на Международных научно-практических конференциях: Актуальные проблемы бетона и железобетона (Ростов н/Д, 2010), Актуальные проблемы современного строительства (Пенза, 2011), Международных научно-технических конференциях: «Строительная наука 2013» (Владимир, 2013), «Информационная среда вуза» (Иваново, 2008, 2010, 2011, 2012, 2015 гг.), IV Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» (Новосибирск, 2013), Межрегиональной научно-практической конференции «Актуальные вопросы храмового строительства» (Иваново, 2007), обсуждались на Всероссийском совещании с международным участием «Инновационное направление учебно-методической и научной деятельности кафедр материаловедения и технологий конструкционных материалов» (Саранск, 2012), на заседании Круглого стола (Иваново, 2013).

Научные публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 52 научные статьи общим объемом 15 п.л., авторские – 10,5 п.л., из них 16 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях общим объемом 5,6 п.л. в том числе авторские – 3,4 п.л.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, библиографического списка, включающего 348 наименований, 12 приложений, содержит 298 страниц основного текста, 35 таблиц и 99 рисунков.

II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, рассмотрена степень ее разработанности, сформулированы его цель и задачи, представлены основные результаты, обладающие научной новизной, отмечена теоретическая и практическая значимость работы, дана характеристика методов исследования.

Первая глава посвящена постановке проблемы улучшения свойств МЗБ с помощью жидкофазной активации и анализу существующих способов ее решения.

Рассмотрены пути направленного регулирования свойств бетона, к которым относятся модификация путем введения добавок и модификация путем физических воздействий на бетонную смесь или отдельные ее компоненты. Рассмотрены классы модифицирующих добавок в бетоны, обоснован выбор конкретных добавок для исследований. Выбраны широко применяемые в производстве добавки в бетоны: хлорид кальция, тиосульфат натрия (ускоряющие твердение и повышающие морозостойкость), суперпластификатор С-3 (водоредуцирующая), карбоксиметилцеллюлоза в натриевой форме (водоудерживающая), поливинилацетат (водоредуцирующая и регулирующая микропористость). В качестве объекта исследования выбран также водный раствор силиката натрия, используемый в композиционном вяжущем совместно с портландцементом для повышения скорости схватывания и твердения бетона.

Показано, что физическое воздействие – активация – может быть оказано на бетонную смесь на любой стадии ее приготовления и твердения. Выделяют два способа активации: твердофазную активацию и жидкофазную активацию. Твердофазная активация направлена на интенсификацию гидратационных процессов и образование более прочных межмолекулярных связей за счет увеличения удельной поверхности и образования новых активных центров на поверхности. Отмечены недостатки твердофазной активации: высокие энергетические затраты, большое количество пластифицирующих добавок, применяемых при совместном помоле, в частности, при производстве вяжущих низкой водопотребности.

Жидкофазная активация не сопряжена со значительными затратами энергии, в то же время, согласно данным многих исследователей, приводит к улучшению вязко-пластичных свойств бетонной смеси и повышению прочности бетона.

Анализ публикаций российских и зарубежных авторов показал, что при активации воды происходит перестройка сетки водородных связей, сопровождаемая повышением степени диссоциации по сравнению с не активированной водой. Известно, что скорость процессов гидратации цемента зависит от количества и подвижности протонов в воде затворения. Рядом исследователей были зафиксированы изменения водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала воды в результате применения гидромеханического, магнитного электрохимического и других воздействий, свидетельствующих о структурных перестройках. Было также установлено наличие времени релаксации воды после энергетического воздействия, что позволяет использовать активированную воду для затворения цементного теста в промышленных условиях.

К настоящему моменту накоплен достаточный положительный опыт воздействия на воду затворения внешними полями различной природы: физическими, магнитными, акустическими, электрическими. Наиболее разработанными аспектами жидкофазной активации являются электрохимическая активация и акустическая активация, осуществляемая ультразвуковыми воздействиями. Использование магнитного и гидромеханического воздействия на воду затворения в литературе освещены недостаточно, кроме того большинство работ в данной области констатируют факт влияния на свойства цементных бетонов, без объяснения причин полученных эффектов.

Малоизученной областью является происходящие вследствие активации изменения структуры и свойств растворов химических веществ, используемых в качестве добавок в бетоны. Растворение электролитов и ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) сопровождается образованием сольватных оболочек, искажением водородных связей и изменением структурной температуры и структурного давления раствора. Можно предположить, что изменения реальных температуры и давления в результате внешних воздействий повлечет за собой искажения водородных связей между молекулами жидкой воды, аналогичное искажениям, вызванным присутствием в воде посторонних ионов. В этом случае появляется возможность сократить количество добавки в воде затворения за счет подведения дополнительной энергии внешних воздействий. Показано, что резкие и высокоамплитудные локальные изменения температуры и давления происходят в условиях кавитации, имеющих место в большинстве роторно-пульсационных аппаратов (РПА).

Кроме того, кавитация способствует расщеплению отдельных молекул воды с образованием радикалов, гидроксил-ионов и протонов, причем наличие последних обуславливает повышение активности воды. Следовательно, активацию жидкости затворения целесообразно проводить в роторно-пульсационном аппарате.

Найдено, что другой предпосылкой применения РПА для жидкофазной активации является появившееся в последние годы и бурно развивающееся направление, связанное с внедрением нанотехнологий в строительную отрасль. На сегодняшний день применение нанотехнологий в производстве строительных материалов сводится, главным образом, к получению и использованию нанопримесей. К наноразмерным материалам могут быть отнесены наноструктурированные растворы, наноэмульсии, золи, гели, молекулярные нанокластеры, фуллерены, наноструктурированные полимеры. Можно также ожидать, что применение растворов жидкого стекла с измененным значением щелочности, регулируемой с помощью активации, в качестве затворителя портландцемента, в большом количестве содержащего кальций, должно привести к образованию тонкодисперсных силикатов кальция, армирующих цементный камень. Гидродинамическая кавитация в вихревом или роторно-пульсационном аппарате обеспечивает необходимую степень диспергирования активного вещества добавки и однородности распределения наномодификатора по всему объему раствора, а, следовательно, и бетона.

Показано, что возможность управления процессами твердения цементных систем обеспечивается за счет применения комплекса высокоинтенсивных активационных воздействий, способствующих оптимальной гидратации вяжущего и направленному структурообразованию цементной матрицы бетона. Найдено, что для усиления эффекта целесообразно объединить несколько типов активационных воздействий. Поэтому второй составляющей внешнего воздействия на жидкость затворения была выбрана магнитная активация. Результаты исследований показали, что после очередного цикла обработки в РПА в механоактивированном (ММА) растворе соотношение между крупными и более мелкими водными кластерами меняется в сторону увеличения доли последних. Попадая в поле постоянного магнита, мелкие ассоциаты воды переориентируются вдоль его силовых линий, в результате чего активационное воздействие кавитации должно усиливаться и сохраняться более продолжительное время.

Обобщив результаты проведенного исследования теоретических предпосылок регулирования свойств цементных композитов и научных принципов активационных процессов, в качестве научной гипотезы принимается следующее положение:

В результате комплексной механомагнитной активации жидких компонентов бетонной смеси возникают нано и микроразмерные образования, являющиеся центрами кристаллизации цементной матрицы и приводящие к направленному изменению свойств добавок, бетонной смеси и мелкозернистого бетона.

Во **второй главе** рассмотрены химический состав и физические свойства воды и водных растворов и суспензий органических и неорганических добавок до и после активационных воздействий, проанализированы взаимосвязи режимов активации и физико-химических свойств воды и растворов (водородного показателя, электропроводности и температуры), установлено образование в активированных растворах частиц наноразмерного диапазона.

Для исследований использовалась дистиллированная и водопроводная вода, водные растворы электролитов, водные суспензии органических добавок и водные растворы силиката натрия. ММА водных систем осуществлялась в РПА А-1.00.000 ПС, традиционно применяемом для диспергирования и эмульгирования гетерогенно-дисперсных сред за счет гидродинамического, акустического и кавитационного эффектов, а также в коллоидной мельнице, специально разработанной при участии автора для диспергирования коллоидных систем. Мельница отличается от РПА А-1.00.000 ПС оригинальной конструкцией и имеет верхний и нижний роторы. Оба ротора выполнены соосно с возможностью вращения в противоположные стороны. Нижний дисковый ротор внутри футерован резиной, которая обладает магнитными свойствами, а в вертикальном сечении имеет волнообразную форму. Оба диска имеют чередующиеся кольцевые выступы и впадины. Внутри полого вала размещено щелевидное сопло, напротив которого закреплена тонкая стальная пластина, а ниже пластины установлены кольцевые магниты. При натекании потока дисперсной среды на пластину, настроенную в резонанс, она излучает мощные ультразвуковые поля, порождающие кавитацию, приводящую к ультратонкому измельчению частиц твердой фазы.

Лабораторные установки для проведения испытаний представлены на рис. 1 и 2. Обрабатываемый раствор в каждой из установок двигался по замкнутому контуру: РПА – магнит – емкость – РПА за счет собственной насосной тяги активатора.

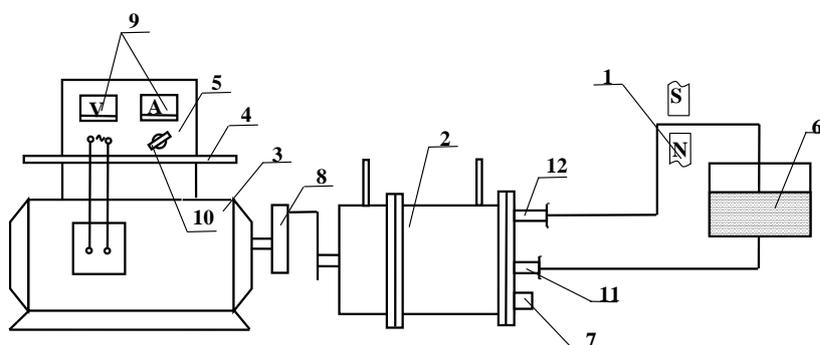


Рис. 1. Схема установки № 1 для активации воды затворения в активаторе РПА А-1.00.000 ПС: 1 – прибор для магнитной обработки жидкости; 2 – активатор; 3 – электромотор; 4 – подставка для электроприборов; 5 – панель управления; 6 – емкость для жидкости; 7 – пробка для слива остатков жидкости из активатора; 8 – клиноременная передача; 9 – блок управления; 10 – регулятор частоты вращения вала электродвигателя; 11, 12 – входное и выходное отверстия

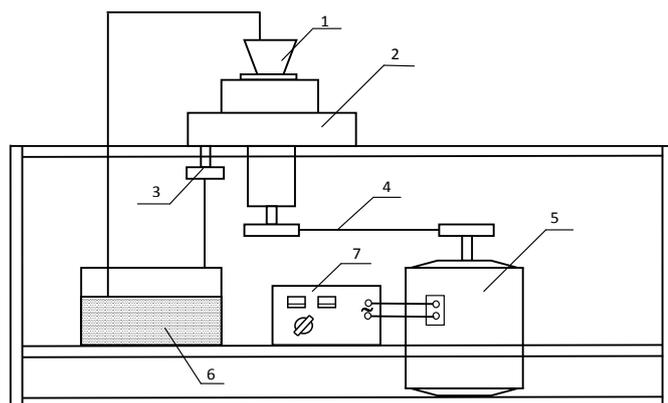


Рис. 2. Схема лабораторной для проведения механоактивации жидкого стекла в коллоидной мельнице: 1-входной патрубком; 2- активатор с магнитным устройством; 3-выходной патрубком; 4-клиноременная передача; 5-электромотор; 6-емкость для жидкости; 7-блок регулировки скорости вращения ротора

В результате химического анализа, установлено, что и механоактивация, и механомагнитная активация приводят к изменениям большинства изучаемых показателей, однако наиболее существенное влияние активации наблюдалось в случае использования водопроводной воды. Содержание катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} в водопроводной воде после MMA изменилось на 1,6%, 15% и 28% соответственно, а содержание анионов Cl^- и SO_4^{2-} – на 8,7% и 12,8%, соответственно. Активация дистиллированной воды не повлекла за собой каких-либо заметных изменений содержания анионов Cl^- или SO_4^{2-} . Выявлено, что активация приводит к повышению водородного показателя pH, причем в случае механомагнитной активации увеличение pH составило 20,3% для водопроводной и 11,6% для дистиллированной воды, а в случае механоактивации – 11,6% для водопроводной и 1,4% для дистиллированной.

Результаты проведенных испытаний показали, что на водородный показатель, электропроводность и температуру активированной воды оказывают влияние два фактора, определяющих режим активации: частота вращения ротора и время обработки. Максимальные значения исследуемых показателей – pH и электропроводности – достигались при скорости вращения ротора от 2500 до 3500 об/мин и времени обработки от 2 до 3 минут. Следует также отметить, что имела место явная зависимость pH и электропроводности водных растворов от концентрации содержащихся в них добавок, в частности, жидкого стекла. Зависимость нелинейная, поэтому необходимо проведение оптимизации данных факторов.

В процессах гидратации цемента, особенно на начальных этапах, важную роль играют размеры частиц, составляющих твердую фазу модифицирующей добавки, активность которой повышается в результате механической обработки в РПА, определяя кинетику химических реакций. В работе осуществлялся анализ размера частиц гидрозолей минеральных веществ методом динамического рассеяния света с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern Instruments Ltd. (Англия). Оценка размера частиц водной эмульсии ПВА была проведена методом лазерной дифрактографии на анализаторе размера частиц Analysette 22 Compact.

В результате исследований было установлено образование в механоактивированных гидрозолях электролитов частиц наноразмерного диапазона. Так, было отмечено, что при малых концентрациях хлорида кальция (ХК) в течение суток наночастицы дисперсной фазы практически не коагулировали, что может указывать на структурные изменения дисперсионной среды. В данном случае возможна связь агрегативной устойчивости гидрозоля ХК (0,1 г/л) с возможным утолщением диффуз-

ного слоя аквакомплексов кальция вследствие образования большого числа ионов H^+ и OH^- при обработке раствора в РПА. С повышением концентрации $CaCl_2$ устойчивость системы снижается, через семь суток возвращаясь практически в исходное состояние, как показано на рис. 3.

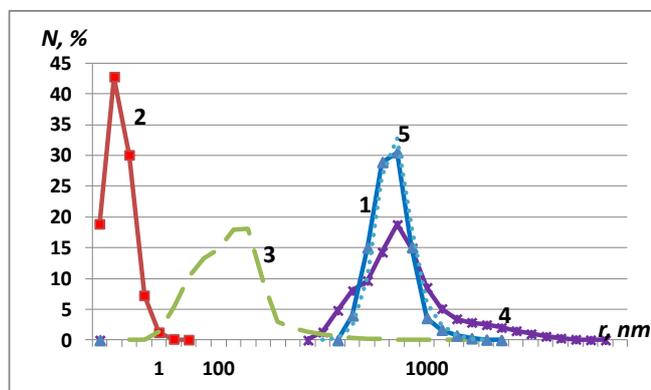


Рис. 3. Зависимость относительного числа частиц в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2) и выдержанном после активации в течение суток (3), трех суток (4) и семи суток (5) растворах хлорида кальция (1,5 г/л), подвергнутого фильтрационному отделению микрометровых фракций от размера частиц

В активированном растворе тиосульфата натрия (ТН) наблюдалось повышение доли наночастиц в гидрозоле после выдержки в течение от 3 до 7 суток. Такой эффект, по-видимому, связан с положительной гидратацией иона Na^+ , плотная составляющая двойного электрического слоя которого становится еще толще результате активации.

В результате активации имело место десяти- и стократное уменьшение размеров частиц твердой фазы, растворы силиката натрия имели более однородный фракционный состав, включающий фактически одну фракцию (до 1 нм – при концентрации силиката натрия менее 5% и от 5 до 50 нм – при концентрации силиката натрия 10 %). Причем мелкие фракции сохраняются в течение суток в активированных гидрозолях, содержащих до 5 % силиката натрия, а в гидрозолях 10-типроцентной концентрации силиката натрия размер частиц увеличивается в десять раз, при этом фракция начинает распадаться на две: 30 нм и 100 нм.

Проведение механомагнитной обработки водных эмульсий ПВА приводит к появлению фракций 500 нм, которые могут быть отнесены к наноразмерным.

Большинство исследователей рассматривают взаимодействия в цементно-водной системе с точки зрения электро-поверхностных явлений при образовании двойного электрического слоя вблизи поверхности дисперсной фазы. Дзета-потенциал (ζ -потенциал), определяющий склонность к коагуляции, является важной характеристикой двойного электрического слоя, окружающего коллоидную частицу в растворе и оказывающего влияние на процессы гидратации. Поэтому в данной работе проведены измерения электрокинетических характеристик с использованием измерительной аппаратуры фирмы Malvern Instruments Ltd. (Англия).

Иницируемый ММА перевод $CaCl_2$ в форму трудно растворимой гидроокиси в случае малой (менее 1 моль/л) концентрации электролита обеспечивает вытеснение значительной части анионов Cl^- из диффузного слоя, что отражается в повышении величины ζ -потенциала на фоне существенного увеличения электропроводности. Низкое значение ζ -потенциала в ММА растворе $CaCl_2$ является свидетельством высокой склонности присутствующей в системе дисперсной фазы к межчастичным взаимодействиям. Низкий заряд адсорбционного слоя частиц образующегося в сис-

теме гидроксида кальция, скомпенсированный в результате внедрения в структуру аквакомплекса ионов Cl^- , обеспечивает возможность проявления ими функций центров кристаллизации, интенсифицирующих процессы схватывания цементного геля и уплотняющих структуру цементного камня. Увеличение абсолютной величины ζ -потенциала при ММА воздействии на раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно считать подтверждением того факта, что разложение тиосульфата натрия под действием кислорода и двуокиси углерода с выделением атомарной серы происходит в большей степени. Жидкое стекло при механической активации ведет себя как электролит, соответственно, ζ -потенциал, как и для CaCl_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, увеличивается. Полимерные материалы – ПВА и Na-КМЦ – в процессе активации подвергаются деструкции с дискретизацией частиц на более мелкие с меньшей величиной поверхностного заряда, о чем свидетельствует уменьшение значения ζ -потенциала.

Таким образом, проведенные исследования показали, что можно выделить три фактора, оказывающих влияние на свойства активированной водной системы: 1) продолжительность активации; 2) частота вращения ротора активатора; 3) концентрация добавки.

Третья глава посвящена построению математических моделей на основе регрессионных уравнений, описывающих свойства цементного теста и цементного камня, позволяющих определять рациональные технологические параметры проведения процессов активации жидкости затворения, а также выявлять связи режимов ММА и количества каждой добавки с изменением свойств МЗБ.

Характер зависимости реологических свойств цементного теста и физико-механических свойств цементного камня устанавливался при помощи метода планирования экспериментов. Был получен ряд трехфакторных математических моделей, каждая из которых представляла собой регрессионное уравнение второго порядка. В качестве матриц планирования использовался ортогональный центрально-композиционный план (ОЦКП) и план Бокса-Бенкена. Факторами моделей служили частота вращения ротора активатора, продолжительность активации и количество добавки. Для моделей, описывающих свойства цементных композитов на основе портландцемента и активированного жидкого стекла в качестве факторов выступали водоцементное отношение, продолжительность активации и концентрация жидкого стекла.

Полученные регрессионные уравнения описывали следующие отклики: сроки схватывания цементного теста, предел прочности цементного камня при сжатии и при изгибе, водопоглощение, морозостойкость, расход воды затворения. Поиск значений факторов, обеспечивающих наилучшие характеристики цементных композиций, осуществлялся на основе сравнения поверхностей откликов, построенных при фиксированном значении одного из факторов, либо с использованием обобщенного критерия D , вычисляемого по формуле:

$$D = \sqrt[m]{\prod_{u=1}^m d_u}$$
, где d_u – частные функции желательности; m – число параметров (откликов); $u=1, \dots, m$. Значения частных функций желательности вычисляли, используя функции Харрингтона. Результаты оптимизации представлены в табл. 1.

Найдено, что механомагнитная активация растворов органических и неорганических добавок приводит к изменению сроков схватывания, однако характер изменений различен. Так, применение в качестве затворителя активированных раство-

ров ХК (0,1 % от массы цемента) приближало начало схватывания на 10 минут, а окончание – почти в 2 раза по сравнению с контрольным образцом, применение растворов тиосульфата натрия (0,08% от массы цемента) замедляло начало схватывания на 60 минут и приближало окончание схватывания на 75 минут. Применение ММА растворов органических добавок в дозировках согласно табл. 1 способствовало удлинению сроков начала схватывания на 15 минут при уменьшении окончания схватывания почти на 2 часа. Отклонения сроков схватывания цементных паст на ММА растворах от сроков схватывания цементных паст на не активированных растворах соответствующих добавок, взятых в количествах, принятых в строительной отрасли, составляли не более 5 %. Следовательно, применение механомагнитной активации растворов добавок позволило сократить их количество, сохранив при этом функциональные свойства. Введение в состав цементного композита, активированного 5-типроцентного раствора жидкого стекла привело к изменению сроков окончания схватывания 175 минут против 475 минут у контрольного образца.

Характер влияния ММА на свойства бетонной смеси и бетона оценивалось по изменению подвижности и водоотделения смеси, кинетике набора прочности, пределам прочности при сжатии и при изгибе в проектном возрасте, а также водопоглощению бетона.

Таблица 1–Рекомендуемые параметры проведения процесса ММА

Вид добавки	Частота вращения ротора, об/мин	Время активации, сек	Количество добавки, % от массы цемента
Хлорид кальция (ХК)	4000—4100	90—120	0,05—0,1
Тиосульфат натрия (ТН)	3700—4100	120—150	0,08—0,1
Суперпластификатор С-3	3300—3500	60—80	0,005—0,01
ПВА	3500	120	0,05—0,07
Na-КМЦ	3300—3500	60—90	0,005—0,012
Жидкое стекло	3000	45—70	4,5—5,5

ММА воды затворения без добавки (состав №2) позволила незначительно увеличить подвижность бетонной смеси (с 7,3 см до 8,5 см) и уменьшить водоотделение (с 22,1% до 21,4%) по сравнению с контрольным составом №1 на не активированной воде. Применение ММА с добавкой С-3 значительно (в 1,5—2 раза) увеличило осадку конуса и одновременно повысило связность бетонной смеси на 29—37% по сравнению с контрольным составом. Наилучшей связностью, характеризующейся водоотделением 15,4%, при наибольшей подвижности (ОК=14,6 см) отличался состав №4, приготовленный на ММА воде, содержащей С-3 в количестве 0,005% по массе цемента. Этот же состав сохранял подвижность в течение часа на уровне 100% от первоначальной подвижности, в то время как контрольный состав через час после затворения терял 65 % первоначального уровня подвижности. Показатели для состава на ММА растворе С-3 (0,005% от массы вяжущего) почти совпадают с аналогичными показателями для состава №3 на не активированном растворе суперпластификатора, взятого в количестве 1% от массы цемента, что позволяет говорить о повышении эффективности добавки С-3 в 200 раз в случае применения жидкофазной механомагнитной активации.

Сопоставление данных о плотности мелкозернистых бетонов, полученных при твердении равноподвижных ($OK = 10$ см) бетонных смесей, с водопотребностью этих смесей и водопоглощением бетона показало, что линия 1, характеризующая водопотребность бетонной смеси, на рис. 5,а проходит симбатно линии 2, показывающей водопоглощение бетона. Плотность (рис. 5,б), напротив, больше у тех образцов бетона, в составе которых меньше количество воды. Наибольшей плотностью обладают составы на активированном растворе С-3 (0,005% массы вяжущего) и на не активированном растворе С-3 (1% массы цемента), что объясняет снижение водопоглощения бетона при пониженном расходе воды. Следует отметить, что как увеличение количества добавки (состав №5), так и несоблюдение оптимального режима ММА (состав №6) ведет к ухудшению структуры бетона, выражающейся в повышенном водопоглощении, сравнимым с контрольным образцом.

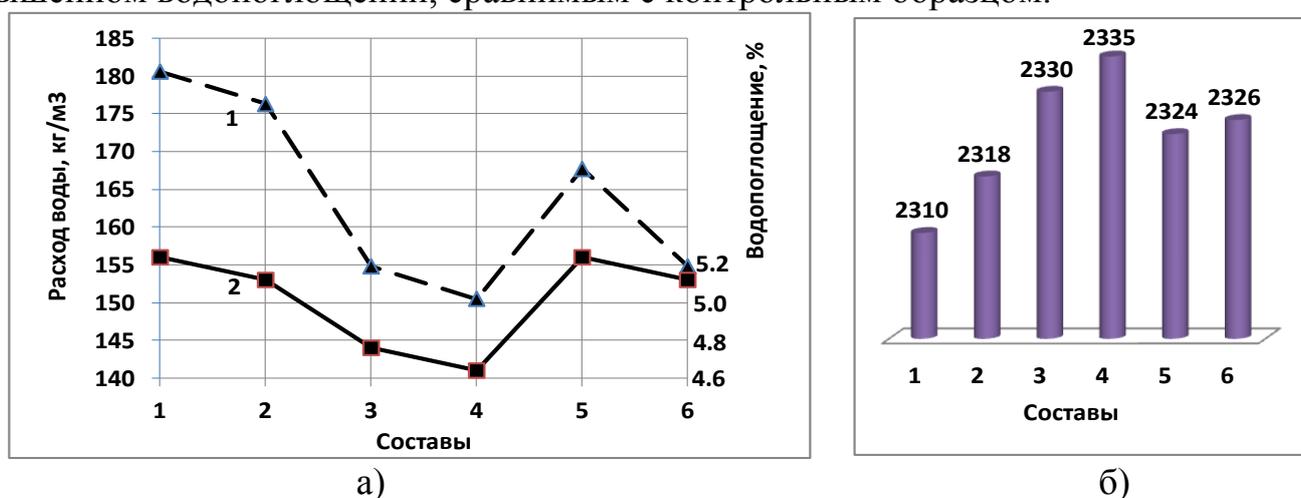


Рис. 5. Характеристики бетонов из равноподвижных бетонных смесей: а) водопотребность (1) и водопоглощение (2); б) средняя плотность бетона, кг/м³

Проведенные исследования кинетики набора прочности показали, что образцы МЗБ на ММА воде с добавкой имеют повышенную прочность во все сроки твердения. При этом в ранние сроки твердения прирост прочности по сравнению с контрольным составом №1 составлял от 2 до 2,6 раз.

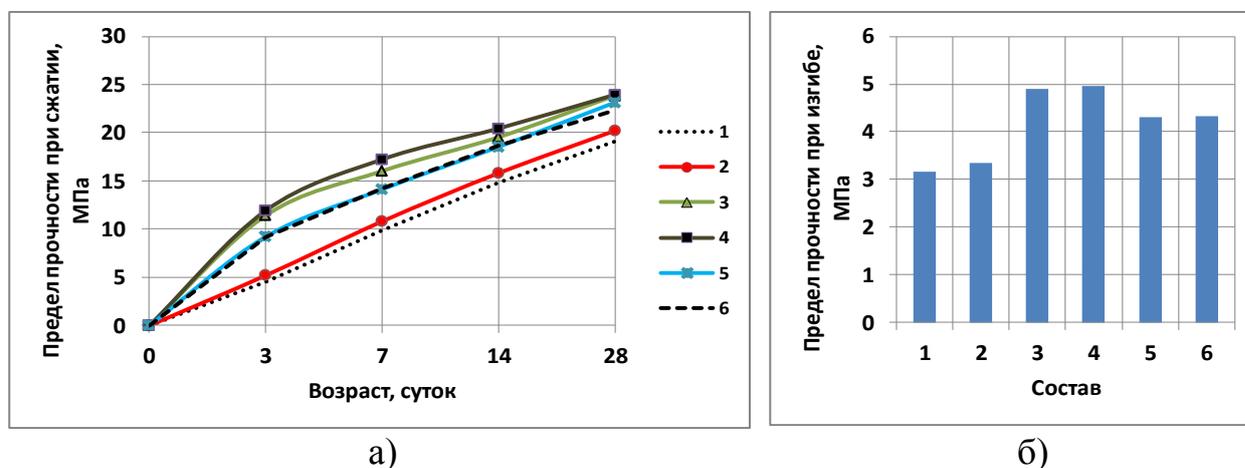


Рис. 6. Пределы прочности МЗБ на активированных и не активированных растворах С-3: а) при сжатии в различные сроки твердения; б) при изгибе

Составы №3 на не активированном растворе суперпластификатора (1% массы

цемента) и №4 на ММА растворе С-3 (0,005% массы цемента) отличаются наиболее быстрым темпом набора прочности при сжатии, а также наибольшей прочностью при изгибе. В более поздние сроки твердения темп несколько замедлялся.

Сопоставляя гистограммы на рис. 5,б и 6,б можно заметить явную корреляцию между плотностью бетона и его прочностью. Следовательно, на данном этапе исследований повышение прочности бетона на ММА водных растворах можно связать с уплотнением структуры цементного камня. Аналогичные результаты получены для случаев применения ММА растворов и других органических добавок.

Во всех случаях применения ММА растворов наблюдалось повышение прочности цементного камня при сжатии, причем образцы, приготовленные на ММА растворах, показывают большую прочность по сравнению с контрольным образцом и с образцами, затворенными на не активированных растворах во все сроки твердения. Если у контрольного образца она составляет 44,5 МПа, то у цементного камня на ММА растворе ХК – 55,4 МПа, ТН – 46,5 МПа, суперпластификатора С-3 – 54,6 МПа, ПВА – 57,3 МПа, Na-КМЦ – 57,9 МПа, жидкого стекла – 53,8 МПа. Расход воды для затворения цементного теста на ММА растворах органических добавок уменьшается до 23% для С-3, 23,5 % для ПВА и 24% для Na-КМЦ по сравнению с 27,8% для контрольного образца.

При общей тенденции повышения прочности цементного камня в кинетике твердения наблюдались следующие различия. Так, эффект от ММА наиболее ярко выражен для раствора ХК, поскольку при всех сроках твердения бетона рост прочности опережает рост прочности не активированного образца в 1,4...1,45 раза. Для ТН характерным являлось увеличение темпа набора прочности на более поздних сроках твердения. В 7-суточном возрасте ММА почти не давала ощутимого эффекта (наблюдаемое увеличение темпа составляло всего 1,06 раза по отношению к не активированному образцу), в 14-суточном возрасте прочность образца на ММА растворе выросла в 1,23 раза. Однако уже в 28-суточном возрасте прочность выросла в 1,43 раза, что вполне сопоставимо с приростом прочности образца на ММА растворе хлорида кальция (1,44 раза в 28-суточном возрасте).

Анализ водопоглощения, косвенно характеризующего плотность композита, позволил установить, что образцы МЗБ, приготовленные на активированном водном растворе ТН или ХК уменьшенной концентрации (0,08 и 0,1 % массы цемента, соответственно), имели меньшее водопоглощение (5,4 % и 4,99 %), чем образцы, приготовленные на не активированных растворах. В результате активации водопоглощение снизилось в среднем на 13—15% и 30—35% по сравнению с контрольным образцом. Водопоглощение и морозостойкость в значительной мере определяют долговечность бетона. Эти свойства во многом зависят от поровой структуры бетона, улучшая которую можно, как известно, повысить марку бетона водонепроницаемости.

Оценка пористости и удельной поверхности образцов цементного камня осуществлялась методом низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA Series 1200e. Площадь удельной поверхности вычисляли по уравнению БЭТ. Общий объем пор в анализируемых материалах и распределение пор по размерам определяли с применением модели ВДН.

В табл. 2 приведены результаты, характеризующие изменение поровой струк-

туры цементного камня, приготовленного на дистиллированной воде (образец №1, контрольный) и приготовленного на ММА растворе ХК с концентрацией 0,032 моль/л, что соответствует 0,1% от массы цемента (образец №2, экспериментальный). На рис. 7 продемонстрирован ход изотерм адсорбции и десорбции азота при изменении давления паров азота P/P_0 для образца №1. Полученные для исследуемых объектов изотермы адсорбции азота относятся к IV типу по классификации IUPAC. Такой вид изотерм характерен для твердых тел, имеющих мезопоры по классификации Дубинина. Наблюдающийся при этом резкий подъем сорбционной кривой при значениях P/P_0 , близких к 1, указывает на наличие в образце крупных пор.

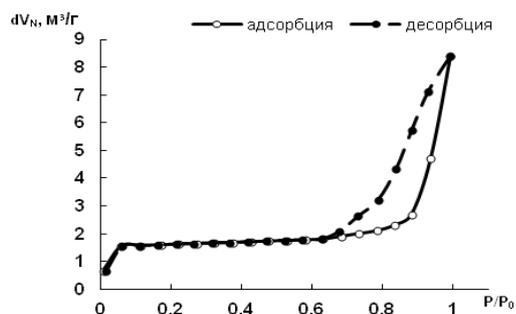


Рис. 7. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на образце цементного камня №1: dV_N – объем сортируемого и десорбируемого азота, m^3/g ; P/P_0 – изменение давления паров азота.

В табл. 2 приведены площади удельной поверхности и суммарный объем пор, рассчитанные по изотермам адсорбции-десорбции азота на изучаемых образцах. Площадь удельной поверхности в результате применения ММА сократилась в 2,23 раза (по методу ВЕТ) и в 1,68 раза (по методу ВЈН). Результаты расчетов, выполненных по различным моделям, согласуются между собой, следовательно, полученные данные можно признать достоверными. Таким образом, использование ММА растворов хлорида кальция обеспечивало снижение интегральных показателей пористости формируемого цементного камня за счет уменьшения величины максимального диаметра пор в 1,8 раза (с 160 нм до 90 нм), а также за счет выравнивания распределения по размеру пор показателей удельной поверхности и объема поровых пространств. Такая оптимизация порового пространства способствует повышению механической прочности материала. Следует также отметить, что образование мелких замкнутых пор способствовало повышению морозостойкости материала в 1,3 и в 1,4 раза по сравнению с контрольным образцом для МЗБ на ММА растворе ХК и ТН, соответственно.

Таблица 2 – Характеристики поровой структуры образцов цементного камня

Номер образца	Площадь удельной поверхности, $S_{уд}$, m^2/g		Суммарный объем пор, $V_{п}$, cm^3/g
	по методу ВЕТ	по методу ВЈН	
1	1,941	4,169	0,0130
2	0,869	2,485	0,0083

Свойства МЗБ на композиционном вяжущем (портландцементе и жидком стекле) так же, как свойства цементного камня, в большой мере зависели от концентрации раствора силиката натрия, используемого для затворения бетона. На рис. 8 представлены физико-механические характеристики МЗБ для составов, приведенных в табл. 3. Согласно результатам проведенных испытаний, наилучшими характе-

ристикой обладал состав №3 на 5-типроцентном водном растворе Na_2SiO_3 , активированном в течение 45 секунд. Увеличение количества воды затворения в бетонной смеси привело к снижению показателей прочности, химической и термостойкости (состав № 5), однако данные показатели все равно были выше, чем у контрольных составов №1 (без активации и без добавки) и №2 (на 5-типроцентном не активированном растворе жидкого стекла). При этом образцы бетона составов №1 и №2 отличались повышенным водопоглощением. Значительные отклонения количества жидкого стекла в бетонной смеси как в сторону уменьшения (состав №6), так и в сторону увеличения (состав №7), также приводили к ухудшению физико-механических свойств МЗБ.

Таблица 3 – Составы мелкозернистого бетона

№ состава	В/Ц	Концентрация раствора силиката натрия, %	Время активации, сек
1	0,5	-	-
2	0,5	5	-
3	0,5	5	45
4	0,5	5	60
5	0,6	5	60
6	0,5	0,1	45
7	0,5	10	45

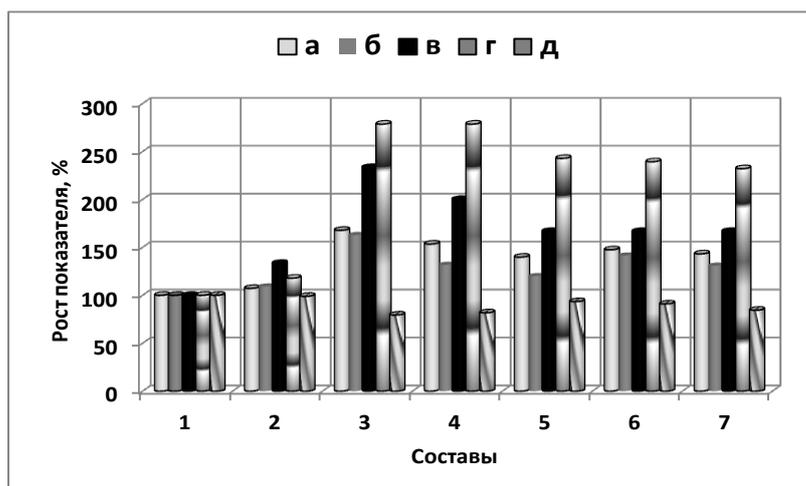


Рис. 8. Сопоставления физико-механических характеристик составов, представленных в табл. 6, с контрольным составом, принятым за 100%:

а - прочность бетона при сжатии; б - прочность бетона при изгибе; в - термостойкость бетона; г - химическая стойкость бетона; д - водопоглощение

В четвертой главе рассмотрены вопросы структурообразования в цементном камне, приготовленном на ММА водных системах, содержащих модифицирующие добавки. С целью установления причин повышения плотности модифицированного бетона были проведены исследования фазового состава и структуры образцов цементного камня при помощи дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГА) и качественного рентгенофазового анализа (РФА). Термограммы образцов были получены на установке «Дериватограф» Q-1000 фирмы ИОМ (Венгрия). Общий фазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием $\text{Cu}_{k-\alpha}$ излучения (длина волны $l = 1.5417737 \text{ \AA}$). Для каждого вида добавки изучали пробы цементного камня на ММА растворах уменьшенной дозы добавки (табл. 1) и пробы цементного камня на не активированных растворах той же добавки, но взятой в количестве, принятом в отрасли.

На кривых ДТА и ДТГ всех исследуемых проб цементного камня присутствовали три эндотермических эффекта, характерные для термического разложения цементных систем: 1) при температурах от 100 до 300 °С, связанный с потерей физически связанной воды и части гидратной воды, входящей в состав этtringита и гидроалюминатов кальция, 2) при температурах от 470 до 530 °С, обусловленный дегидратацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3) при температурах от 560 до 850 °С, связанный с дегидратацией гидросиликатов кальция (фаза C-S-H) и разрушением кальцита. Следовательно-

но, в исследуемых образцах не кристаллизовались в большом количестве новые по отношению к контрольному образцу на водопроводной воде фазы. Главное отличие между контрольным образцом и образцами на ММА растворах заключалось в соотношении образовавшихся фаз. Для всех видов добавки наблюдалась общая закономерность. Во-первых, в цементном камне на растворах, активированных в рациональных режимах, второй эндотермический эффект был смещен в сторону меньших температур, впадина была менее глубокой и более узкой, что указывало на образование более мелких кристаллов портландита в данных образцах. Во-вторых, на термограммах, модифицированных с помощью ММА проб третий эндотермический эффект оказывался смещенным в сторону более высоких температур, это позволяет утверждать, что гидросиликаты кальция в образцах на ММА воде и растворах лучше закристаллизованы, чем в контрольном образце. Значительное смещение температурного максимума у пробы на ММА растворе хлорида кальция (на 55 °С) вызвано, по-видимому, образованием большого количества наноразмерных центров кристаллизации в результате механомагнитной активации раствора хлорида кальция, как было установлено в главе 2. Менее заметный эффект для составов, содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, может быть объяснен лучшей растворимостью данной соли в воде по сравнению с CaCl_2 . Более пологий левый склон при третьем эндоэффекте на кривых ДТГ образцов, приготовленных на ММА растворах, указывает на образование более прочных связей в фазе С-S-H, характерных для низкоосновных гидросиликатов кальция. В-третьих, потери массы, рассчитанные по кривым ТГ, во время второго эндоэффекта у всех проб на ММА растворах были меньше, чем у проб на не активированных растворах соответствующих добавок, а потери массы во время третьего эндоэффекта, напротив, больше, чем у образцов с добавками, приготовленных традиционным способом.

При введении добавок-электролитов в цементном камне образовалось большее количество портландита, поскольку интенсивность отражений $d_n=(4,91; 3,11; 2,628; 1,68; 1,48; 1,45 \text{ \AA})$ на дифрактограммах составов с добавками выше соответствующих пиков бездобавочного образца, что указывает на повышение степени гидратации алитовой фазы. В то же время на дифрактограммах образцов, приготовленных на активированных растворах, интенсивность рефлекса $4,93 \text{ \AA}$ несколько ниже, чем у образцов на не активированных растворах с добавками, причем пики на дифрактограммах образцов, содержащих ХК, более узкие и высокие. Снижение интенсивности пиков извести на рентгенограммах образцов на ММА-растворах может быть связано с уменьшением размеров кристаллов портландита. На дифрактограмме образца на ММА растворах органических добавок гидроксид кальция представлен двумя не накладывающимися на линии кварца рефлексами $d_n=(4,93; 2,63 \text{ \AA})$, в контрольном образце и образце на не активированных растворах – двумя рефлексами $d_n=(4,93; 1,93 \text{ \AA})$, причем в контрольном образце пик $4,93 \text{ \AA}$ значительно выше, чем у других образцов. Пик $4,93 \text{ \AA}$ возникает при получении кристаллов портландита больших размеров, чем кристаллов, дающих на дифрактограммах пик $2,62 \text{ \AA}$. На рис. 9 представлены отношения интенсивностей рефлексов $4,93 \text{ \AA}$ и $2,62 \text{ \AA}$ к суммарной интенсивности рефлексов портландита. По графикам рис. 9 можно сделать вывод об образовании более мелких кристаллов портландита, кольматирующих поры цемент-

ного камня бетона. Это может быть связано с образованием в цементном камне на не активированном растворе как крупных, так и очень мелких кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

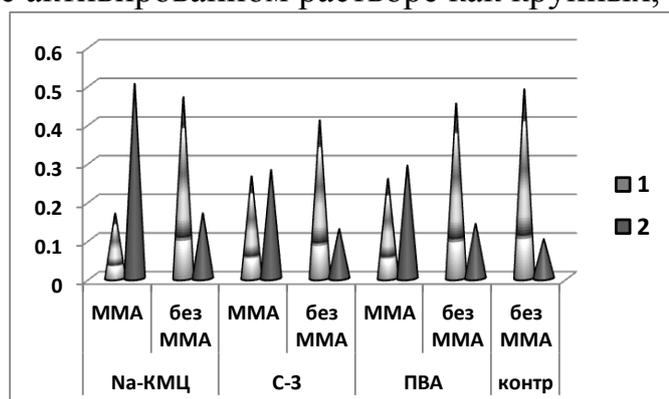


Рис. 9. Отношения интенсивности рефлексов: $d_n=4.93$ (1) и $d_n=2.63$ (2) к суммарной интенсивности рефлексов портландита

К числу хорошо закристаллизованных структурных компонент бетона принадлежит кальцит (CaCO_3). На дифрактограммах образцов на ММА воде с активированными добавками широко представлены линии кальцита $d_n = (3,86; 3,035; 2,28; 2,09; 1,927; 1,875; 1,44 \text{ \AA})$, интенсивность которых превышает соответствующие пики на дифрактограммах образцов на не активированных растворах. В цементном камне на не активированных растворах кристаллизуется меньше кальцита, идентифицируемого по отражениям $d_n = (3,035; 2,28; 1,875; 1,509 \text{ \AA})$. Большое количество кальцита, образовавшегося в камне, затворенном на ММА воде с добавкой, придает цементной матрице большую прочность. Во время обработки воды затворения с добавкой в РПА происходит одновременное измельчение пузырьков растворенного газа, в состав которого входил и углекислый газ CO_2 . В результате в объеме жидкости затворения образуется множество нанопузырьков, которые выступают в роли равномерно распределенных наномодификаторов, дополнительно связывающих ионы кальция в кальцит.

На дифрактограммах образцов, приготовленных на активированных растворах ТН, более выражены рефлекссы, соответствующие гидроалюминатам кальция типа C_2AH_8 и $\text{C}_4\text{AH}_{13-19}$ $d_n = (2,88; 1,76 \text{ \AA})$, и в меньшей степени – кубическому C_3AH_6 $d_n = (5,09; 3,37; 1,68 \text{ \AA})$. При введении в цементное тесто ХК наблюдалось увеличение пиков, соответствующих гексагональным гидроалюминатам кальция, интенсивность рефлекса $5,14 \text{ \AA}$, отнесенного к кубическому C_3AH_6 , повысилась, а рефлексов $3,37$ и $1,68 \text{ \AA}$ несколько снизилась по сравнению с составом, содержащим ТН. Уменьшение интенсивности линий кубического гидроалюмината кальция на дифрактограммах проб цементного камня на ММА растворах и суспензиях органических и особенно неорганических добавок указывает на уменьшение возможной контрактационной усадки бетона.

Затворение цементного теста активированными растворами способствовало также скорейшей перекристаллизации силикатной составляющей в низкоосновные гидросиликаты кальция (ГСК), о чем свидетельствует усиление пиков гиролита $d_n = (3,86; 1,87 \text{ \AA})$, ксонотлита $d_n = (4,266 \text{ \AA})$ и фошагита $d_n = (2,49; 2,44; 2,32 \text{ \AA})$. На присутствие тоберморита и ксонотлита в пробах цементных композиций на портландцементе и активированном жидком стекле указывает наличие линий $d_n = (4,89; 3,58; 3,24; 3,027; 2,99; 2,879; 2,786; 2,76; 2,33; 1,878; 1,834; 1,736 \dots 1,745 \text{ \AA})$ – тоберморит состава $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $d_n = (5,46; 2,977; 2,786; 2,41; 2,28; 1,99; 1,834 \text{ \AA})$ – тоберморит состава $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $d_n = (4,85; 4,2; 3,56 \dots 3,58; 3,243; 2,786; 1,91; 1,834$

Å) – ксонотлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$. В контрольном образце тоберморит и ксонотлит представлены пиками $d_n = (3,58; 3,243; 2,88; 1,816 \text{ \AA})$ и $d_n = (4,26; 3,58; 3,243; 2,78; 1,925 \text{ \AA})$, соответственно. Следовательно, применение разбавленных растворов жидкого стекла, в особенности предварительно активированных, в качестве затворителя цементного теста позволило повысить долю низкоосновных ГСК в получаемом композите.

При разработке инновационных технологий производства, а также составов изделий из бетона важную роль играют вопросы долговечности. Требования безопасной и длительной эксплуатации изделий обусловили необходимость исследования изменения фазового состава предлагаемых цементных композиций в более поздние сроки твердения. Термогравиметрическое исследование образцов бетона через 28 и 180 суток после затворения на термоанализаторе SETARAM TGA 92-24 позволило изучить направление процессов структурообразования, происходящих в модифицированных цементных композициях.

Приведенные на рис. 10 термограммы показали, что применение MMA растворов жидкого стекла способствует стабилизации фазы СН в цементном камне и дальнейшему образованию гидросиликатной составляющей.

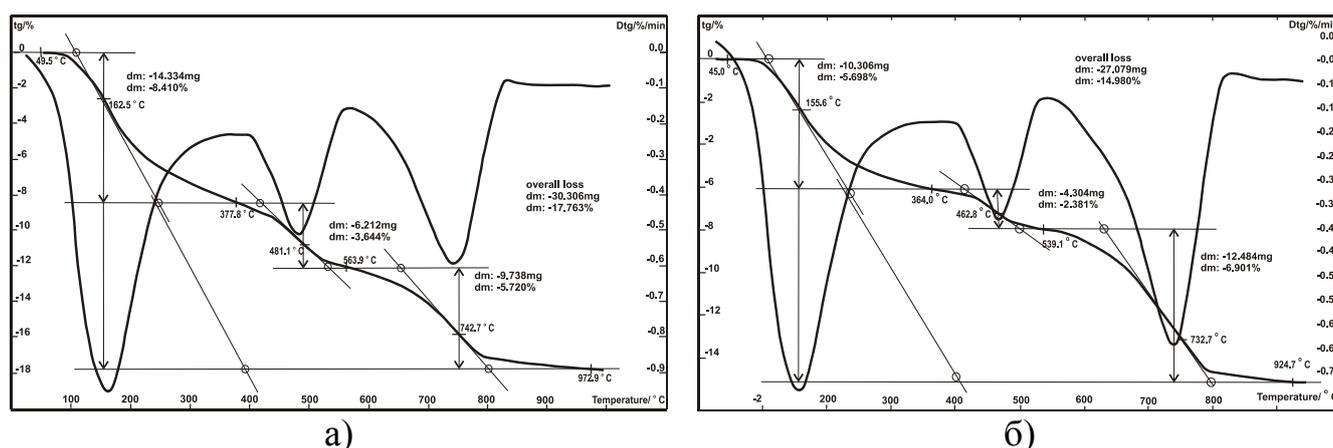


Рис. 10. Термограммы цементного композита на активированном водном растворе жидкого стекла 5%-ной концентрации: а) в возрасте 28 суток твердения; б) в возрасте 180 суток твердения

В целом можно сделать вывод о более полной гидратации, лучшей закристаллизованности и уменьшении размеров кристаллов в пробах цементного камня на MMA растворах изучаемых добавок. Большое количество мелких кристаллов способствует заполнению капиллярных пор, улучшая структуру порового пространства и повышая плотность цементного камня.

Пятая глава посвящена модификации технологии производства и разработке составов МЗБ на MMA воде с добавками. Предлагаемая технологическая схема включает дополнительный блок механомагнитной активации воды затворения с добавкой, содержащий дозатор раствора, емкость для рабочего раствора, электромотор активатора, активатор (РПА) с магнитом, панель управления РПА, расходную емкость активированной жидкости затворения. Блок MMA территориально должен располагаться как можно ближе к бетоносмесительному блоку.

Поскольку применение механомагнитной активации жидкости затворения по-

влекло за собой повышение прочности цементного камня, было проведено исследование по снижению расхода цемента в составе МЗБ на ММА затворителях.

В качестве базового использовался состав мелкозернистого бетона класса В7,5, используемого для проведения подготовительных работ или для устройства бордюров, дорожек, включающий одну из добавок-ускорителей твердения, вводимую в количестве, обеспечивающем наилучшие характеристики бетона, установленном в ходе планового эксперимента. С целью корректировки состава изделия были изготовлены образцы бетона, содержащие количество цемента на 5, 10 и 15 процентов меньше, чем в контрольном составе. Испытания пределов прочности бетона показали, что расход цемента может быть снижен на 7% для случая затворения бетонной смеси ММА раствором ХК и на 6% – ТН.

Применение ММА воды затворения с добавками С-3 и Na-КМЦ позволило сократить расход цемента соответственно на 13 % и на 11% по сравнению с бездобавочным составом на не активированной воде. Применение в качестве воды затворения активированного раствора ПВА (0,05% от массы вяжущего) привело к повышению прочности бетона на одну марку. Рабочие составы бетонов представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Рабочие составы 1 м³ МЗБ на ММА воде с органическими добавками

Марка бетона по прочности	Масса цемента, кг	Масса песка, кг	Масса воды, кг	Масса добавки
М200	385	1620	150	0,022
М250	440	1560	146	0,22
М200	395	1610	146	0,0528

Экономия цемента для образца бетона на 5типроцентном растворе силиката натрия, активированном в течение 45 сек, составила около 12 %.

В **шестой главе** сравниваются удельные затраты на материалы для производства одного кубометра МЗБ по существующей технологии и по предлагаемой технологии (с учетом капитальных и текущих затрат, связанных с включением в технологическую цепочку блока ММА жидкости затворения).

Экономия материальных затрат по предлагаемому варианту может быть связана с сокращением расхода цемента и расхода добавки. Разница в стоимости материалов на производство 1 м³ МЗБ составляла от 39,83 руб. до 938,21 руб. по сравнению с МЗБ на не активированных растворах. Поэтому был выполнен расчет окупаемости затрат для каждого вида добавки с учетом производительности блока ММА. В результате было установлено, что капитальные затраты окупаются через 21 месяц для бетона В7,5 при годовом объеме производства 5000 м³ и через 10 месяцев при годовом объеме производства 10000 м³. Для бетона В15 срок окупаемости составит от 2 до 9 месяцев при годовом объеме производства 5000 м³ и от 1 до 4 месяцев при годовом объеме производства 10000 м³.

Годовой экономический эффект при производстве 10000 м³ бетона В15 составит 581364 руб., 9044464 руб., 6926971 руб. и 2564411 руб. для бетона на ММА воде с добавкой С-3, Na-КМЦ, ПВА и для бетона на портландцементе и активированном жидком стекле, соответственно. При производстве 10000 м³ бетона В7,5 годовой

экономический эффект составит 60727 руб. для бетона на ММА растворе хлорида кальция и 276542 руб. для бетона на ММА растворе тиосульфата натрия.

Заключение

Основными результатами диссертационного исследования являются следующие положения:

1. Изучены теоретические и практические предпосылки применения жидкофазной активации водных растворов модифицирующих добавок и жидкого стекла для затворения бетона на портландцементном вяжущем. Дано теоретическое обоснование совместного применения механической, магнитной и химической активации воды затворения для направленного регулирования свойств бетонной смеси и бетона. Установлено, что возможность активации воды и водных систем (растворов, суспензий, дисперсий), применяемых для затворения бетонных смесей, основана на способности молекул воды образовывать надмолекулярные структуры. При активации происходит перестройка надмолекулярной структуры воды, связанная с изменением степени ее диссоциации, в результате чего степень гидратации и гидролиза вяжущего повышается. Сохранение активированного состояния в течение нескольких часов позволяет использовать активированную жидкость в технологическом цикле производства бетонов. Выдвинута научная гипотеза, что в результате комплексной механомагнитной активации жидких компонентов бетонной смеси должны возникать нано- и микроразмерные образования, являющиеся центрами кристаллизации цементной матрицы и приводящие к направленному изменению свойств добавок, бетонной смеси и мелкозернистого бетона.

2. Показано, что закономерности структурообразования, связанные с возникновением центров кристаллизации, при применении магнитоактивированных растворов электролитов для затворения бетонной смеси можно объяснить с помощью ионной гипотезы механизма действия магнитного поля на водные системы. Наибольший эффект магнитная обработка показывает в сочетании с механической обработкой. В основе гидродинамической активации лежит принцип дискретно-импульсного ввода энергии. Определены наиболее распространенные устройства механической активации жидкости. Это роторно-пульсационные аппараты, работающие в кавитационном режиме.

3. Установлена зависимость физико-химических свойств воды от режимов механоактивации: частоты вращения ротора и времени активации. Найдено, что с ростом частоты вращения ротора водородный показатель, удельная электропроводность и температура активируемой жидкости проявляют тенденцию к повышению. Найдено, что в результате ММА меняется ионный состав воды. Содержание катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} в водопроводной воде после активации уменьшается на 1,6%, 15% и 28% соответственно. Содержание анионов Cl^- уменьшается на 8,7%, ионов SO_4^{2-} уменьшается на 12,8%.

4. Выявлено образование в результате ММА наноразмерных фракций во всех изучаемых системах, устойчивость которых зависит от концентрации вещества в растворе. Так, в ММА растворах CaCl_2 размер частиц уменьшился в 1000 раз и составил 0,5...0,8 нм; в ММА растворах Na-КМЦ – в 20 раз и составил 4...5 нм; в 5-ти процентном ММА растворе Na_2SiO_3 – в 70 раз и составил 1 нм и в 10-ти

процентном ММА растворе Na_2SiO_3 – в 150 раз. В ММА дисперсиях ПВА образовались фракции 3...5 и 125...200 нм. Установлено, что при активации растворов неорганических веществ, чем меньше концентрация вещества, тем дольше сохраняется в нем наноразмерная фракция. Определено, что коагуляция наночастиц до размеров, преобладающих перед активацией, завершается через 7 суток после ММА. Установлено, что в активированных суспензиях органических добавок сразу после активации происходят деструктивные процессы, а через сутки после активации – полимеризация.

5. Найдено, что механомагнитная активация воды затворения с добавками приводит к повышению электрокинетического потенциала в гидрозолях неорганических веществ на 9...11 % (для тиосульфата натрия и жидкого стекла) и в 1,8 раза для хлорида кальция, что способствует проявлению хлоридом кальция свойств центров кристаллизации, а также обуславливает более мягкую гидратацию. В суспензиях органических веществ дзета-потенциал после ММА понижается на 15% для Na-КМЦ и в 6 раз для ПВА, что снижает устойчивость коллоида, повышая при этом его способность к взаимодействиям в цементно-водной системе.

6. Прослежена взаимосвязь между изменениями поровой структуры и прочностных показателей цементного камня, формируемого с использованием ММА систем. Установлено, что ММА растворов добавок приводит к уменьшению величины максимального диаметра пор и появлению большого количества наноразмерных пор. Так, ММА раствора хлорида кальция обеспечивает уменьшение величины максимального диаметра пор в 1,8 раза (со 160 нм до 90 нм), сокращение площади удельной поверхности в 1,7—2 раза и сокращение суммарного объема пор в 1,6 раз. Уменьшение дефектности структуры образцов цементного камня согласуется с данными прироста показателей предела прочности при сжатии на 15...17 % и при изгибе на 32...40 % по сравнению контрольным образцом на не активированной воде. Максимальный эффект наблюдался для концентрации 0,032 моль/л, соответствующей 30-кратному уменьшению содержания CaCl_2 в воде затворения. Установлено повышение плотности мелкозернистого бетона на ММА растворах органических добавок оптимальной концентрации по сравнению с плотностью МЗБ на не активированных растворах обычной концентрации.

7. Определен фазовый состав и найдены закономерности структурообразования в цементном камне, приготовленном на активированных водных системах химических модификаторов бетона. Установлена связь между режимами ММА, структурой цементного камня и свойствами цементных композиций для каждого класса применяемых добавок. Установлено, что ММА в рациональном режиме способствует лучшему связыванию кальция в гидросиликаты кальция и уменьшению содержанию извести в цементном камне. Для каждой добавки зафиксирован наибольший рост прочности при сжатии образцов цементного камня с наименьшим соотношением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к С-S-H. В цементном камне на ММА растворах неорганических добавок образовывается от 1,23 до 1,44 раз меньше портландита и в 1,33 раза больше гидросиликатов кальция, чем в цементном камне на не активированной воде. Для составов с органическими добавками эти

соотношения составляют 1,08 - 1,55 и 1,33 – 2,9, соответственно; для составов с активированным жидким стеклом (5 %-ной концентрации) – 1,64 и 2,14 раз.

Выявлено направление фазообразующих процессов, происходящих в цементном камне, приготовленном на активированных растворах силиката натрия. Установлено, что ММА растворов Na_2SiO_3 способствует лучшему связыванию кальция в труднорастворимые соединения, главным образом, гидросиликаты кальция, доля которых через 180 дней после начала затворения увеличивалась с 5,72% до 6,90%.

8. Установлена взаимосвязь между технологическими параметрами жидкофазной активации водных растворов органических и неорганических добавок, силиката натрия и кинетикой набора прочности, физическими, физико-механическими свойствами цементного теста, камня и мелкозернистого бетона. Найдено, что на сроки схватывания цементного теста, расход воды затворения, прочность при сжатии и при изгибе, темпы набора прочности оказывают влияние частота вращения ротора активатора, продолжительность ММА и количество добавки, причем для ММА растворов силиката натрия наиболее существенным фактором является концентрация раствора. Установлен нелинейный характер зависимостей свойств цементных композитов от технологических параметров и количества добавки.

9. Установлено, что значительное от 30 до 200 раз сокращение содержания органических и неорганических добавок в активированных водных системах, используемых для затворения МЗБ, не снижает прочности бетона и не ухудшает других физико-механических свойств при сохранении их функциональных характеристик. Так, введение хлорида кальция и тиосульфата натрия в количествах 0,1% и 0,08% от массы цемента, соответственно, повысило морозостойкость в 1,3 и 1,4 раза по сравнению с контрольным образцом, что соответствует морозостойкости при введении в бетоны не активированных стандартных концентраций. Сохранение подвижности бетонной смеси на ММА растворах С-3 (0,005% от массы вяжущего) на 5% превышало аналогичный показатель для смеси на не активированном растворе С-3 (1% от массы цемента). У всех составов на ММА воде, содержащей оптимальные количества исследуемых добавок, наблюдалась ускоренная (в 1,06-1,1 раза) кинетика набора прочности по сравнению с образцами на не активированных растворах тех же добавок, взятых в количестве, рекомендованном ТУ. Для составов на 5-ти процентных ММА растворах жидкого стекла выявлено повышение термостойкости в 1,2 и химической стойкости в 2,25 раза по сравнению с составами на не активированных растворах.

10. Методом планирования экспериментов получены адекватные регрессионные уравнения, описывающие морозостойкость, прочность цементного камня при сжатии и при изгибе, сроки схватывания цементного теста, расход воды для его затворения. Определено, что наибольшую прочность при сжатии и при изгибе цементного камня и мелкозернистого бетона обеспечивают следующие режимы ММА: с добавкой хлорида кальция - частота вращения ротора от 3500 до 4000 об/мин, продолжительность активации 2 - 3 минуты, количество хлорида кальция 0,1% от массы цемента; с добавкой тиосульфата натрия - частота вращения ротора от 3700 до 4100 об/мин, продолжительность активации 2—2,5 минуты,

количество тиосульфата натрия 0,08% от массы цемента. Соблюдение рациональных режимов приводит к снижению водопоглощения от 30 до 35 %, повышению темпа набора прочности в 1,1—1,44 раза и повышению морозостойкости в 1,3—1,5 раза по сравнению с контрольным образцом.

11. Определены рациональные параметры ММА растворов и дисперсий органических добавок: для добавки С-3 - частота вращения ротора от 3300 до 3500 об/мин, продолжительность активации 2 мин, концентрация С-3 0,005 % от массы цемента; для добавки ПВА - частота вращения ротора 3500 об/мин, время активации 2 мин, количество ПВА от 0,05 до 0,07% массы цемента; для добавки На-КМЦ частота вращения ротора от 3300 до 3500 об/мин, время активации 1-1,5 мин, На-КМЦ в количестве от 0,005 до 0,012 % массы цемента. Бетонные смеси, приготовленные при соблюдении найденных режимных параметров, характеризуются наибольшим сохранением подвижности - 90 % в течение часа, увеличением от 1,5 до 2 раз осадки конуса и повышением связности в среднем на 35%. Мелкозернистый бетон на активированных в рациональных режимах водных системах с органическими добавками имеет наибольшую прочность 23 - 26 МПа, в 1,3 раза превышающую прочность при сжатии контрольного образца, наибольшую плотность 2335 кг/м³, отличается ускоренными темпами набора прочности.

12. Найдено, что наилучшие физико-механические характеристики бетона получаются при концентрации раствора жидкого стекла от 4,5 до 5,5 %, времени активации 45 - 60 сек. При этом прочность повышается на 13 % по сравнению с прочностью бетона на не активированных растворах такой же концентрации и почти в 2 раза – по сравнению с контрольным составом без жидкого стекла. Термостойкость МЗБ на ММА растворах возрастает в 1,75 раза и 2,33 раза, а химическая стойкость – в 2,3 раза и 2,7 раза по сравнению с МЗБ на не активированных растворах и контрольным составом, соответственно.

13. Предложены экспериментально-оптимальные составы мелкозернистых бетонов марки М100 на ММА растворах хлорида кальция и тиосульфата натрия, марки М200 и М250 на ММА растворах органических добавок и на композиционном вяжущем, включающем портландцемент и активированное жидкое стекло. Предложенные составы позволяют экономить до 14% портландцемента и сократить количество добавок от 30 до 200 раз.

14. Предложен способ получения МЗБ с заданными свойствами на основе жидкофазной активации водных систем с добавками широкого спектра действия. Выработаны регламенты по проведению процесса ММА водных систем с органическими и неорганическими добавками, используемые для затворения бетонов и рекомендации по составу модифицированных МЗБ, обладающих заданными свойствами. Усовершенствован аппарат для проведения механомагнитной активации растворов силиката натрия, получен патент РФ на полезную модель.

15. Показано, что добавление новой операции – механомагнитной активации – не приводит к существенному усложнению технологического цикла производства бетона. Внедрение механомагнитной активации жидкости затворения предусматривает приобретение блока ММА, который окупится через 21 месяц для бетона В7,5 при годовом объеме производства 5000 м³ и через 10 месяцев при годовом объеме

производства 10000 м³. Для бетона В15 срок окупаемости составит от 2 до 9 месяцев при годовом объеме производства 5000 м³ и от 1 до 4 месяцев при годовом объеме производства 10000 м³. Установлено, что экономический эффект получается за счет сокращения расходов на материалы - цемент и добавки. Наибольший экономический эффект получается при использовании ММА суспензий Na-КМЦ и ПВА.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

1. Жидкофазная активация воды затворения, способствующая значительному сокращению химических добавок в составе МЗБ за счет комплексного – механического и магнитного – воздействия и экономии цемента, обеспечивает улучшение экологической обстановки, предполагает минимальные легко осуществимые изменения технологии производства бетона и может быть применена повсеместно.

2. Дальнейшее направление развития данной концепции представляется в виде разработок и испытаний с целью установления совместного эффекта от механомагнитной активации и комплексных многофункциональных добавок.

3. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы в учебном процессе при изучении наномодифицированных растворов, используемых для затворения цементного теста, а также их влияния на структуру и свойства цементного камня и мелкозернистого и других видов бетона.

Автор выражает глубокую благодарность профессору **Марине Владимировне Акуловой** за консультации и совместные обсуждения наиболее острых вопросов при работе над диссертацией.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендуемых ВАК:

1. Федосов С.В., Акулова М.В., Стрельников А.Н., Слизнева Т.Е. Применение механомагнитной активации для снижения количества вводимых добавок в бетон // Науч.-теор. журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, № 3, 2009.–С. 21-25.
2. Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т.Е., Падохин В.А. Исследование влияния механомагнитной активации железосодержащих добавок с водой затворения на свойства цементного теста и цементного камня//Изв. Вузов, сер. Химия и химическая технология.-Т. 53.-Вып. № 1, 2010.–С. 116-117.
3. Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т.Е., Падохин В.А. Механомагнитная активация водных растворов С-3 методом планирования эксперимента // Науч. Вестник ВГАСУ, Строительство и архитектура.-Вып. № 1(17), 2010–С. 112-118.
4. Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т.Е., Падохин В.А., Касаткина В.И. Определение технологических параметров механомагнитной активации водных систем с пластифицирующей добавкой //Строительные материалы, 2010.-№ 3.С.49-51.
5. Федосов С.В. Изучение влияния режимов механомагнитной активации водного раствора тиосульфата натрия различных концентраций на свойства цементных

- комполитов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников, В.А. Падохин // Науч.-теор. журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.–2010.–№ 4. С. 21-25
6. Федосов С.В. Анализ фазовых превращений в мелкозернистом бетоне на механомагнитоактивированной воде затворения в присутствии Na-КМЦ / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.И. Касаткина, В.А. Падохин // Вестник МГСУ. – 2011. - № 1. С.238-243
7. Федосов С.В. Исследование влияния механоактивации водного раствора жидкого стекла на свойства цементных композитов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина, В.А. Падохин // Науч.-теор. журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова – 2011. – №1. – С. 18-21
8. Федосов С.В. Влияние ультрадиспергаии растворов электролитов на свойства и структуру цементных композитов /С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С.Ахмадулина, В.А.Падохин // Науч.-теор. журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.–2012.–№2–С.7-10
9. Федосов С.В. Свойства цементных композитов на механоактивированном растворе силиката натрия /С.В. Федосов, М.В.Акулова, Т.Е.Слизнева, Ю.С.Ахмадулина, В.А. Падохин, А.В. Базанов/ Вестн. МГСУ 2012. №1. С.57-62
10. Федосов С.В. / Мелкозернистый бетон на механомагнитоактивированной воде с добавкой суперпластификатора // С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин // Вестник МГСУ.– 2012. – №5. – С. 120-127
11. Федосов С.В. Особенности структурообразования в мелкозернистом бетоне на механоактивированном водном растворе силиката натрия/ С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева // Вестник Волгоградского ГАСУ: Сер. Строительство и архитектура. – 2013. - №31-2(50). – С.199-206
12. Федосов С.В. Исследование свойств цементных композиций на гидравлических прессах/ С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина, А.М. Краснов// Строительство и реконструкция.–Орел, 2013, № 4(48).– С. 84-90
13. Акулова М.В., Стрельников А.Н., Слизнева Т.Е., Падохин В.А., Базанов А.В. Механомагнитная активация водных растворов тиосульфата натрия и хлорида кальция//Вестник гражданских инженеров.–2013.–№ 6(41).–С.90-95
14. Федосов С.В. Процессы структурообразования в мелкозернистом бетоне на механомагнитоактивированном водном растворе Na-КМЦ/С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин //РААСН Academia. Строительные науки. – 2013. №2. С.65-70
15. Федосов С.В. Термогравиметрические исследования фазовых превращений в цементных композициях на механоактивированном растворе силиката натрия/ С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, О.В. Потемкина// Вестник МГСУ. – 2014. - № 1. –С.111-118
16. Федосов С.В. Механомагнитная активация водных растворов химических добавок как способ модифицирования мелкозернистого бетона/ С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Краснов А.М.//Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2014.–Т.57, № 3.–С.111-115

Патенты:

17. Падохин В.А., Кочкина Н.Е., Слизнева Т.Е. Коллоидная мельница Пат. РФ №136745 на полезную модель. Опубл. 20.01.2014. Бюл. №2.-3 с.

Публикации в других изданиях:

18. Федосов С.В. Высокопрочные мелкозернистые бетоны на основе механомагнитной активации водных систем/ С.В. Федосов, М.В. Акулова, В.И. Касаткина, Т.Е. Слизнева //Актуальные вопросы храмового строительства: Мат-лы межрегион. науч.-практич. конф.– Иваново, 2007. – С. 53-54.
19. Федосов С.В. Уменьшение количества вводимых добавок с помощью механомагнитной активации воды затворения цементного теста / Федосов С.В., Акулова М.В., Стрельников А.Н., Слизнева Т.Е., Падохин В.А. //Уч. зап. инж.-строит. факультета Иваново: ИГАСУ, 2008. – Вып. 4. – С. 23-25.
20. Федосов С.В. Математическое моделирование в процессах образования бетонной смеси /С.В. Федосов, М.В. Акулова, Ю.С. Ахмадулина, Т.Е. Слизнева //Уч. записки инж.-строит. факультета Иваново:ИГАСУ,2008.–Вып.4.–С. 25-27.
21. Федосов С.В. Бетон на магнитоактивированных водных системах/ С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.И. Касаткина//Уч. зап. инж.-строит. факультета Иваново: ИГАСУ, 2008.–Вып. 4.–С. 32-34.
22. Федосов С.В. Построение регрессионной модели по результатам экспериментального исследования свойств бетона на основе механомагнитной активации воды затворения совместно с добавкой С-3/С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.И. Касаткина //Информационная среда вуза: Мат-лы XVI Междунар. науч.-техн.-конф.–Иваново: ИГАСУ,2008.–С.808-812.
23. Федосов С.В. Изучение роста предела прочности цементного камня при различных режимах активации воды затворения и концентраций хлорида кальция / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников, В.А. Падохин // Информационная среда вуза: Мат-лы XVI Междунар. науч.-технич.-конф.– Иваново: ИГАСУ, 2008.– С. 495-497.
24. Федосов С.В. Математическая модель процесса активации воды с добавкой ПВА для затворения цементного теста / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.И. Касаткина // Информационная среда вуза: Мат-лы XVI Междунар. науч.-технич.-конф.– Иваново: ИГАСУ, 2008.– С. 430-431.
25. Федосов С.В. Математическая модель процесса активации воды для затворения цементного теста с добавкой КМЦ / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.И. Касаткина // Уч. зап. факультета экономики и управления Иваново: ИГАСУ, 2009. – Вып. 20. – С. 201-205.
26. Федосов С.В. Выбор оптимальных параметров процесса механомагнитной активации воды для затворения цементного теста с добавкой Na-КМЦ / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.И. Касаткина, В.А. Падохин // Вестник Центр. регион. отделения РААСН – Воронеж: РААСН, ВГАСУ. - Вып. № 9, 2010. – С. 95-101.
27. Федосов С.В. Анализ структуры и фазовых превращений в мелкозернистом бетоне на механомагнитоактивированной воде затворения с добавкой ПВА /С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин// Актуальные проблемы бетона и железобетона. Материалы и конструкции, расчет и проектирование: Мат-лы науч.-практ. конф.–Ростов н/Д: РГСУ - 2010. С.72-77
28. Федосов С.В. Исследование влияния механической активации на свойства раствора жидкого стекла/ С.В. Федосов, М.В. Акулова, Ю.С. Ахмадулина,

Т.Е.Слизнева, В.А. Падохин, А.В. Базанов //Информационная среда вуза: Мат-лы XVII Междунар. науч.-техн. конф.–Иваново:ИГАСУ,2010. С.513-515.

29. Федосов С.В. Изучение кинетики физико-химических процессов в цементных композициях на основе механомагнитоактивированного раствора суперпластификатора С-3 / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.И. Касаткина, В.А. Падохин // Информационная среда вуза: Мат-лы XVII Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2010. С. 515-519.

30. Федосов С.В. Пути улучшения качества неавтоклавногo пенобетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, И.С. Тихомиров, В.А. Падохин // Информационная среда вуза: Мат-лы XVII Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2010. С. 519-522

31. Федосов С.В. Морозостойкость мелкозернистых бетонов, затворённых на водных растворах электролитов, активированных в различных режимах / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников, В.А. Падохин // Информационная среда вуза: Мат-лы XVII Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2010. С. 522-525

32. Акулова М.В. Механоимпульсная активация жидкофазных функциональных добавок в цементы и бетоны/М.В.Акулова, А.Н. Стрельников, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин, А.В. Базанов//Актуальные проблемы современного строительства: Мат-лы Межд. науч.-практ. конф.–Пенза:ПГУАС, 2011. С.5-8

33. Федосов С.В. Влияние механоактивации раствора жидкого стекла на реологию цементного теста и водопоглощение цементного камня / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина, В.А. Падохин // Информационная среда вуза: Мат-лы XVIII Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2011. С.177-183

34. Федосов С.В. Влияние механомагнитоактивированных (ММА) водных систем с органическими добавками на технологические свойства мелкозернистого бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Касаткин, В.И. Касаткина, Т.Е. Слизнева // Информационная среда вуза: Мат-лы XVIII Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2011. С.474-478

35. Федосов С.В. Влияние механомагнитной активации воды затворения с пластификаторами на структуру и свойства бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин // Инновационное направление учебно-методической и научной деятельности кафедр материаловедения и технологий конструкционных материалов: мат-лы Всерос. совещ. с междунар. участием зав. кафедрами материаловедения и технологий конструкц. материалов – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2012. – С. 126-131

36. Федосов С.В. Применение метода ДТГА для изучения процессов структурообразования в цементном камне на водных растворах силиката натрия// С. В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю. С. Ахмадулина, В.А. Падохин // Информационная среда вуза: Мат-лы XIX Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2012. С.840-846

37. Базанов А. Mechanical activation of silicate sodium solution in building technology materials / Механоактивация раствора силиката натрия в технологии строительных материалов / А. Базанов, В. Падохин, С. Федосов, М. Акулова, Т. Слизнева, Ю. Ах-

- мадулина // 2012. Czasopismo Technical Techniczne Tranzactions. – Krakow: Wydawnictwo Politechniki Krakowskie.–2012.–PP 11-16
38. Федосов С.В. Влияние концентрации активированного водного раствора жидкого стекла на свойства цементных композиций С. В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю. С. Ахмадулина//Уч. зап. инж.-строит. факульт.–Вып.6.–ФГБОУ ВПО «ИГАСУ».–Иваново.– 2012. –С.92-94
39. Федосов С.В. Некоторые особенности структурообразования в цементном камне на механоактивированном водном растворе силиката натрия / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина, Н.А. Белякова // Уч. зап. экономич. Факульт.–Вып. 6.–ФГБОУ ВПО «ИГАСУ».–Иваново. – 2012. – С. 94-97
40. Федосов С.В. Влияние концентрации механомодифицированного жидкого стекла на свойства бетона/ С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева //Фунд. исследования РААСН по науч. обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли в 2012 году : Сб. науч. тр. – Волгоград, ВолГАСУ, 2013. – С. 392-394
41. Федосов С.В. Модификация бетона механомагнитной активацией водных растворов функциональных добавок/С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева// Строительная наука, 2013 : Мат-лы Межд. науч.-техн. конф. – ВлГУ:Владимир,2013.–С 71-73
42. Слизнева Т.Е. Способ получения мелкозернистого бетона // Сб. науч. тр. по мат-лам Круглого стола, посв. науч. шк. академика РААСН, д.т.н., проф. С.В. Федосова «Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий», 2013. – С. 86-88
43. Федосов С.В. Механомагнитная активация водных растворов тиосульфата натрия и хлорида кальция/С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников//Сб. науч. тр. по мат-лам Кругл. стола, посв. науч. шк. Акад. РААСН, д.т.н., проф. С.В. Федосова «Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий», 2013.–С. 6-8
44. Федосов С.В. Влияние механоимпульсной активации раствора силиката натрия на коэффициент химической стойкости цементных композитов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина // Сб. науч. тр. по мат-лам Кругл. стола, посв. науч. шк. Акад. РААСН, д.т.н., проф. С.В. Федосова «Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий», 2013. – С. 9-12
45. Федосов С.В. Применение механоактивации воды затворения в производстве мелкозернистого бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева // Актуальные вопросы строительства: Мат-лы IV Всероссийской науч.-техн. конф. 8-11 апреля 2013. 70 НТК ИГАСУ (Сибстрин). –Режим доступа: <http://pandia.ru/text/78/064/99806.php>.
46. Федосов С.В. Модификация бетона механомагнитной активацией водных растворов функциональных добавок / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева // Интернет-конференция «Строительная наука-2013» С.71-73. –Режим доступа: <http://asf.vlsu.ru/page241.html>.

47. Федосов С.В. А.Н. К вопросу о механизме механохимической и магнитной модификации мелкозернистых бетонов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников // Информационная среда вуза: Мат-лы XX Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2013. - С. 763 – 766
48. Федосов С.В., Акулова М.В., Исследование стабильности технологического процесса испытаний цементных композиций на прочность при сжатии на гидравлическом прессе / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина // Информационная среда вуза: Мат-лы XX Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2013. - С. 746 – 751
49. Федосов С.В. Исследование структуры и свойств цементных композиций на механомагнитоактивированных водных растворах электролитов/ С.В.Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников// Роль и влияние качества нового образования на развитие науки и индустрии республики: Мат-лы I-ой Междунар. науч.-практ. конф. 2014.Актобе: КРМУ.–С. 275-280
50. Федосов С.В. Термоанализ цементного камня на активированном растворе хлорида кальция / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников // Информационная среда вуза: Мат-лы XXI Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИВГПУ, 2014.- С. 583-586
51. Федосов С.В. Исследование особенностей твердения цемента при различных режимах механомагнитной и ультразвуковой активации воды затворения с добавками-электролитами / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева // Фундаментальные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли в 2014 году : Сб. научн. тр. РААСН. Курск: Изд-во «Деловая полиграфия». 2015. – С. 632-640
52. Федосов С.В. О механизме пластификации в цементно-водных системах на активированном затворителе / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX-2015). Мат-лы XVIII Междунар. научно-практич. Форума). – Иваново, 2015. – С. 255-257

Автореферат диссертации представлен в Министерство образования и науки Российской Федерации для размещения на его сайте <http://vak.ed.gov.ru>

2016