

**Министерство образования и науки РФ
ФГБОУ ВПО «Новосибирский государственный архитектурно-
строительный университет (Сибстрин)»**

на правах рукописи

Никоненко Нина Игоревна

**ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ВВЕДЕНИЕМ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК**

**05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов**

05. 23.05 – Строительные материалы и изделия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

научные руководители:

**Засл. деятель науки и техники РФ,
доктор технических наук, профессор Бердов Г. И.;
доктор технических наук, Ильина Л. В.**

Новосибирск 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1 Повышение прочности материалов на основе цемента введением минеральных добавок (аналитический обзор).....	10
1.1 Направления повышения эффективности использования материалов на основе цемента	10
1.2 Использование дисперсных минеральных добавок в составе цементных строительных материалов	13
1.2.1 Использование зол	14
1.3 Использование микрокремнезема	21
1.4 Добавки, содержащие карбонат кальция.....	22
1.5 Другие добавки на основе отходов производства. Повторное использование отходов бетона	23
1.6 Природные минеральные добавки	26
Заключение по главе 1. Постановка целей и задач исследования	28
Глава 2 Методы исследования. Исследованные материалы.	30
2.1 Структурно-методологическая схема.	30
2.2 Методы исследований	31
2.2.1 Методика испытания цемента	31
2.2.2 Определение дисперсности порошков	33
2.2.3 Гранулометрический состав	34
2.2.4 Определение химического состава порошков	34
2.2.5 Рентгенофазовый анализ	35
2.2.6 Комплексный термический анализ	35
2.2.7 Методики испытания бетонных смесей и бетона.....	35

2.2.8 Гомогенизация составов.....	38
2.2.9 Определение прочности цементных образцов при изгибе и сжатии	39
2.3 Исследованные материалы	40
2.3.1 Цемент.....	41
2.3.2 Зола-унос EFA-Füller® КМ/С.....	43
2.3.3 Микрокремнезем.....	44
2.3.4 Известняковая мука	44
2.3.5 Мелкий заполнитель бетона	45
2.3.6 Крупный заполнитель бетона	45
Глава 3 Повышение прочности цементного камня при введении высокодисперсных минеральных добавок	46
3.1 Предварительная оценка влияния количества и дисперсности минеральных добавок на прочностные свойства цементного камня	46
3.2 Исследование влияния добавок на прочность цементного камня .	49
3.2.1 Влияние добавки микрокремнезема на механическую прочность цементного камня	49
3.2.2 Влияние количества добавки золы-уноса на механическую прочность цементного камня	52
3.2.3 Влияние количества добавки известняковой муки на механическую прочность цементного камня.	55
3.3 Обсуждение результатов по влиянию дисперсных минеральных добавок на прочность цементного камня.....	59
3.4 Результаты комплексного термического анализа цементного камня	64
Выводы по главе 3.....	68

Глава 4. Влияние минеральных добавок на свойства бетона, изготовленного с использованием высокодисперсного цемента	69
4.1 Расчет состава бетонной смеси.	69
4.2 Свойства бетонной смеси.....	77
4.3 Свойства мелкозернистого бетона.....	77
4.4 Исследование стойкости бетона с добавками к действию агрессивной среды	78
4.4.1 Результаты воздействия растворов азотной кислоты в течение 14 суток.....	79
4.4.2 Результаты воздействия растворов азотной кислоты в течение 28 суток.....	82
4.1 Технологическая схема приготовления бетона с введением дисперсных минеральных добавок	90
Выводы по главе 4.....	91
Основные выводы по работе:.....	92
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	93
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	109
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	112
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	116
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	118

ВВЕДЕНИЕ

Портландцемент является одним из наиболее распространенных материалов, используемых в строительстве. Его активность определяется минералогическим составом, дисперсностью, наличием дефектов структуры минералов и т.д. Для повышения активности цемента используют механическое воздействие, введение электролитов, добавки минеральных и поверхностно-активных веществ, электрические и магнитные поля.

Дисперсные минеральные добавки вводят с целью повышения свойств цементных материалов, замены части цемента, утилизации техногенного сырья. Несмотря на многообразие вводимых в цемент добавок, их выбор не всегда обоснован. Недостаточно исследовано влияние соотношения дисперсности добавок и цемента и связанное с этим оптимальное количество добавок.

Распространенные виды портландцемента имеют дисперсность соответствующую удельной поверхности по воздухонепроницаемости $300 \text{ м}^2/\text{кг}$. Вместе с тем, более высокая дисперсность ($S_{\text{уд}} > 500 \text{ м}^2/\text{кг}$) позволяет повысить прочность цементного камня и ускорить процесс гидратационного твердения цемента.

В данной работе исследован цемент с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$. С целью повышения его свойств в состав вводили высокодисперсные минеральные добавки (золу-унос, известняковую муку, микрокремнезем). Определялось оптимальное содержание добавок и достигаемое при этом изменение свойств цементного камня.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательской работы Новосибирского Государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин).

Экспериментальные исследования проводились в Университете прикладных наук г. Бохум и в Университете прикладных наук г. Кёльн, ФРГ.

Цель работы. Повышение физико-механических свойств материалов на основе портландцемента введением оптимального количества высокодисперсных минеральных добавок (золы-уноса, известняка, микрокремнезема).

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие **задачи:**

1. исследовать химический и фазовый состав высокодисперсных минеральных добавок (золы-уноса, известняка, микрокремнезема);
2. исследовать гранулометрический состав этих добавок;
3. определить зависимость механической прочности цементного камня, получаемого из цемента с высокой дисперсностью ($S_{уд} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$) от количества вводимой дисперсной минеральной добавки;
4. определить оптимальное количество добавок, обеспечивающее повышение прочности цементного камня;
5. определить зависимость прочности и стойкости в агрессивной среде мелкозернистого бетона, получаемого на основе цемента с высокой дисперсностью, от количества вводимых высокодисперсных минеральных добавок.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней установлено следующее:

1. Установлено, что повышение прочности цементного камня при введении минеральных добавок обусловлено как природой и дисперсностью добавок, так и дисперсностью цемента. При этом четко проявляется оптимальное содержание добавки, соответствующее максимальному значению прочности цементного камня. Такое действие добавок обусловлено тем, что добавки выступают в качестве подложки для кристаллизации гидратных новообразований.

2. Установлено, что при введении в портландцемент добавки золы-уноса, имеющей среднеобъемный размер зерен 9,7 мкм и среднеповерхност-

ный размер их 1,1 мкм, оптимальное количество добавки составляет 1,5 % мас. Оптимальное количество известняковой муки, содержащей 97 % CaCO_3 и имеющей среднеобъемный размер зерен 7,5 мкм и среднеповерхностный размер 0,9 мкм в исследованном цементе равно 7 % мас.

3. Установлено, что введение высокодисперсных минеральных добавок (золы-уноса, микрокремнезема, известняковой муки) способствует повышению прочности мелкозернистого бетона и его стойкости к действию агрессивной среды – раствора азотной кислоты. После 28 суток воздействия ее раствора с концентрацией 1 % прочность при сжатии мелкозернистого бетона превосходит прочность бетона без добавок на 5-11 %. Это связано с тем, что введение таких добавок способствует упрочнению структуры цементного камня, что проявляется в смещении эндоэффектов на его термограммах в область более высоких температур.

Практическая значимость работы

1. Предложен состав мелкозернистого бетона с использованием цемента с удельной поверхностью 525 м²/кг и введением 7 % мас. известняковой муки с удельной поверхностью 850 м²/кг, обеспечивающей увеличение прочности при сжатии на 12 % (до 73 МПа) и повышение стойкости к действию агрессивной среды
2. Предложен состав мелкозернистого бетона с введением 1,5 % мас. добавки золы-уноса с удельной поверхностью 740 м²/кг, что обеспечивает увеличение прочности при сжатии на 8,5 % (до 70,6 МПа) и повышение его коррозионной стойкости.
3. Предложена технологическая схема приготовления мелкозернистого бетона с введением высокодисперсных минеральных добавок (золы-уноса, микрокремнезема, известняковой муки). При этом установлено, что на технологические свойства бетонной смеси (подвижность, жизнеспособ-

ность) введение рекомендуемого количества высокодисперсных минеральных добавок существенного влияния не оказывает.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований дисперсности техногенных минеральных добавок (золы-уноса, микрокремнезема, известняковой муки) методом лазерной гранулометрии и их фазового состава методом РФА.
2. Влияние количества введенных дисперсных техногенных минеральных добавок (золы-уноса, микрокремнезема, известняковой муки) на прочность цементных материалов (цементного камня, мелкозернистого бетона) изготовленных на основе высокодисперсного цемента ($S_{уд} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$)
3. Результаты исследований влияния гомогенизации системы на свойства цементного камня.
4. Влияние количества техногенных минеральных добавок на стойкость мелкозернистого бетона к действию агрессивной среды – раствора азотной кислоты с концентрацией 1; 3; 5 и 10 % мас.

Личный вклад автора

Автор внес определяющий вклад в постановку задач, выбор направлений и методов исследования, анализ и интерпретацию полученных результатов. Все эксперименты выполнены лично автором.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на: международной научно-технической конференции «Новые технологии в строительном материаловедении» - Стройсиб 2012, Новосибирск, 2012; V Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства», Новосибирск, НГАСУ,

2012; Международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве» - Стройсиб 2013, Новосибирск, 2013; VI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства», Новосибирск НГТУ, 2013.

Публикации по работе

Основные положения диссертации опубликованы в 10 работах, включая 4 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Автор выражает глубокую благодарность профессору Высшей технической школы г. Кёльна (FH Köln), Германия, д-ру инж. Петеру Либлангу за ценные советы и постоянную поддержку при выполнении работы.

1 Повышение прочности материалов на основе цемента введением минеральных добавок (аналитический обзор)

Исследованию влияния техногенных минеральных добавок на свойства материалов изготовленных на основе цемента посвящены многочисленные работы российских и зарубежных исследователей: Ю.М. Баженова, Ю. М. Бутта, В.В. Тимашева, В.К. Козловой, И.Л. Чулковой, Ю. С. Саркисова, Н. П. Горленко, В. И. Верещагина, А. И. Кудякова, И. Н. Ахвердова, Г. И. Овчаренко, У. Людвига, Р. Кондо, М. Даймона, В. С. Рамачандрана, Г.А. Калоусека и многих других.

1.1 Направления повышения эффективности использования материалов на основе цемента

К числу инновационных направлений, обеспечивающих повышение эффективности цементных материалов, относятся: их тонкое измельчение; активирование воды и растворов; армирование наполнителями и др. [1]. Тонкое измельчение может быть осуществлено в высокоэнергетических мельницах и роторно-пульсационных агрегатах. Увеличение удельной поверхности порошков с 200 до 800 м²/кг приводит к значительному повышению прочности бетона. Активация воды затворения производится воздействием электрического, магнитного полей, гравитацией или другими методами.

Значительное внимание в литературе уделяется использованию отходов производства при получении строительных материалов. При этом осуществляется решение следующих задач: охрана окружающей среды; вовлечение отходов в производство строительных материалов для снижения расхода цемента и улучшение экономических показателей производства, повышение качества строительных материалов, в том числе их эксплуатационной стойкости и долговечности; создание безотходных технологий производства строительных материалов [2]. Наиболее перспективные направления использования таких

материалов: ограждающие конструкции; архитектурно декоративные, тепло-изоляционные, отделочные изделия.

Перспективным направлением в совершенствовании технологий бетонов является сочетание неорганических и полимерных связующих [3]. При этом дальнейшее развитие могут получить бетоны, пропитанные полимерами; армированные различными волокнистыми материалами; «экобетоны» с максимальным использованием техногенного сырья.

В качестве методов повышения эффективности использования цемента и снижения энергозатрат при изготовлении бетона могут быть использованы [4-6]: введение добавок микронаполнителей в том числе микрокремнезема и армирующих наполнителей, таких как волластонит; введение суперпластификаторов, механическая активация цементов, воздействие электромагнитных колебаний. При этом введение микрокремнезема обеспечивает увеличение прочности до 20 %, механоактивированного цемента до 10%, волластонита до 7% [5].

При использовании в качестве добавок кремнийорганических соединений нефункционального типа и суперпластификаторов целесообразна их механическая активация [7]. При этом полиорганосилоксаны могут вступать в химическую реакцию с цементными минералами, в результате чего образуются гетеросилоксановые структуры, устойчивые к действию щелочей.

При изготовлении керамзитобетонов на основе пуццолановых цементов эффективна технология, включающая 2 стадии [8]. При этом на первой стадии осуществляется скоростное перемешивание цементно-водной суспензии, в которую вводится комплексная добавка, содержащая пластификатор, поризатор и щелочесодержащий компонент, который позволяет повысить содержание золы в цементно-зольном вяжущем. Прочность вяжущего составляет 35-45 МПа, а керамзитобетона на его основе 11,5-13,8 МПа при плотности 830-950 кг/м³.

При использовании зольных цементов могут быть применены 2 способа повышения их активности: активация взаимодействия комплексов золы с гид-

роксидом кальция и активация гидратации цементного клинкера [9]. При этом активации пуццолановых реакций эффект проявляется на поздних стадиях твердения и при высоком содержании золы. При активации гидратации клинкера эффект значительно больше при меньшем содержании золы. Наибольший эффект достигается комбинацией этих видов воздействия.

Повышение свойств бетона осуществляется путем оптимизации его микро-, мезо- и макроструктуры за счет активации поверхности заполнителей растворами электролитов, а цемента совместно с раствором ПАВ – в роторно-пульсационном аппарате [10].

Получение высокопрочных бетонов может быть осуществлено путем термомеханической активации цементно-водной суспензии [11]. Модифицирование суспензии производится введением тонкодисперсных отходов камнепиления известняковых пород. Увеличение прочности бетона составляет 15-25 % в зависимости от В/Ц, размера зерен заполнителя и времени технологической активации. Для повышения активности цемента могут быть использованы следующие воздействия на цементно-водную суспензию ($V/C = 0,3-0,4$): вибрирование, ультрафиолетовое излучение, электроискровая обработка. В случае вибрирования большее повышение прочности цементного камня наблюдается при увеличении частоты колебаний. Оптимальное время воздействия составляет от 5 до 20 минут. При частоте колебаний 50 Гц повышение прочности составляет 3,2 МПа [12].

Для повышения свойств бетона и экономии цемента при его изготовлении может быть использован способ смешивания бетонной смеси, включающий 3 этапа: 1) физическую обработку воды затворения, 2) перемешивание воды и вяжущих веществ в коллоидном смесителе при скорости 1400 об/мин. При этом возможен эффект дополнительного помола за счет кавитации. Плотность суспензии составляет 2100 кг/м^3 ; 3) перемешивание полученной суспензии и заполнителей в смесителе [13].

В качестве нанотехнологии, обеспечивающей повышение активности цемента может быть использована электромеханическая активация с введением

магнитовосприимчивых добавок, представляющих собой отходы производства (феррофосфор, керамзитовая пыль) в сочетании с поверхностно-активными веществами. Магнитовосприимчивые добавки способствуют упрочнению коагуляционно-кристаллизационных структур на начальных стадиях твердения. Общая продолжительность обработки составляет 5-8 с. Активность цемента повышается на 10-12 МПа.

Рассмотрим более детально использование минеральных добавок, значительная часть которых представляет собой отходы производств.

1.2 Использование дисперсных минеральных добавок в составе цементных строительных материалов

Целесообразность использования тонкодисперсного техногенного и природного сырья при изготовлении строительных материалов обусловлена как необходимостью утилизации многотоннажных отходов производства (золашлаковых смесей, пылей уноса, шлаков, отходов обогащения, вскрышных пород и т. д.), так и требованием повышения качества строительных материалов [15-28].

Такие добавки могут быть применены при получении вяжущих материалов; тяжелых, мелкозернистых, легких, ячеистых, огне- и жаростойких, декоративных и радиационно-защитных бетонов, теплоизоляционных, стеновых, керамических, облицовочных, огнеупорных изделий, заполнителей промышленных карьерных выработок [16-20].

Минеральные добавки оказывают уплотняющее действие на структуру строительных материалов, особенно в многокомпонентных составах вяжущего [15].

Рассмотрим данные о некоторых техногенных и минеральных добавках.

1.2.1 Использование зол

Использованию зол посвящено большое количество работ [15-28].

Зола-уноса обладает химической активностью и в присутствии воды взаимодействует с гидроксидом кальция, образующимся при гидратации портландцемента, с образованием гидросиликатов кальция, упрочняющих цементный камень.

При использовании золы-уноса наблюдается ряд преимуществ:

- экономия цемента;
- уменьшение водопотребности бетонной смеси;
- улучшение удобоукладываемости и уплотняемости бетонной смеси;
- уменьшение теплоты гидратации при использовании вместе с цементом для изготовления массивных бетонных конструкций (толщина которых > 70 см);
- ограничение выцветания бетона;
- повышение устойчивости к агрессивным воздействиям на бетон;
- увеличение плотности и стойкости при химическом воздействии и циклах замораживания-оттаивания;
- уменьшение проникновения хлоридов и, таким образом, значительное снижение коррозии стали в бетоне.

Использование этой добавки позволяет получать более плотный и прочный бетон. Зола-унос может использоваться в бетонах для изготовления любых бетонных и железобетонных сооружений: от обычных строительных конструкций до дамб (плотин), пирсов (причалов).

Золы ТЭЦ могут быть использованы для замены части цемента, а также при получении бесцементных бетонов неавтоклавного твердения [22-24].

Состав и свойства зол непостоянны и зависят от размеров частиц [25].

Введение добавки золы-уноса способствует повышению стабильности структуры материалов на основе цемента. При этом уменьшается скорость

усадки при высыхании цементного раствора и величина термического расширения [26-27].

С использованием многотоннажных отходов промышленности могут быть получены материалы с повышенной биологической и химической стойкостью [28].

Определенные особенности имеют высококальциевые золы от сжигания бурых углей и сланцевые золы [23, 29-34]. Золошлаковые отходы бурых углей при модуле крупности $M_k = 0,09$, вводимые в качестве наполнителя в количестве 15-20 %, позволяют получать изделия марки М 50 со средней плотностью 1600-1975 кг/м³. При этом расход цемента сокращается с 360 до 240 кг/м³ [29].

На основе высококальциевой золы может быть получено вяжущее вещество состава, мас. %: высококальциевая зола-унос 46,7-52,2; портландцемент 21,3-23,8; порошок неполнообожженной глины 17-19; мраморная мука 5-15 [30]. На свойства буроугольной золы и вяжущих на ее основе большое влияние оказывает содержание свободной извести. Вместе с тем, даже при повышенном содержании буроугольной золы (40 % мас.), используемой совместно с портландцементом (40 %) и шлаковой мукой, могут быть получены вяжущие, удовлетворяющие по свойствам современным требованиям [31].

Композиционные вяжущие с введением сланцевой золы образуют при гидратации, в основном, низкоосновные гидросиликаты кальция и гидроалюминаты. Это обеспечивает высокую водостойкость этих материалов [32].

При низкотемпературной (670-730 °С) переработке сланцев целесообразно досжигание сланцевого полукокса при 950-1000 °С и совместное сжигание с известняком в установке кипящего слоя. Полученные силикатные вяжущие с добавлением 20-40 % портландцемента обладают прочностью до 12,5 МПа после тепловлажностной обработки (ТВО). Зольный остаток можно использовать в качестве добавки к портландцементу [33-34]. Для повышения активности золы в составе смешанных вяжущих веществ используется её механическая, химическая активация или введение добавок, повышающих ее гидратационную активность.

Механическая активация зол

При механической активации золы и добавлении ее к цементу целесообразна раздельная активация компонентов [35]. В случае активации золы в роторно-импульсном аппарате предпочтительна активация цементной суспензии с последующим добавлением неактивированной золы [36].

Активация цементно-угольной золы-уноса методом ее доизмельчения и объединения ее с другими дисперсными материалами позволяет уменьшить потребность цемента на 40 % и получить требуемую прочность бетона при расходе цемента менее 200 кг/м³ [37]. Благодаря использованию механоактивированной золы может быть получена золоцементная смесь, соответствующая ШПЦ 400 и БШПЦ 500-650. При этом доля портландцемента в смеси составляет менее 30% [35]. Эффективно измельчение зол ТЭС в высокоимпульсных гидродинамических аппаратах в жидкой среде совместно с модификаторами [39].

Связывание свободного оксида кальция в высококальциевых золах бурых углей может быть достигнуто путем совместного их помола с обработанным песком и отходом абразивного производства в планетарных мельницах – активаторах. Оптимальное время обработки смеси составляет 10 мин. В результате обеспечивается получение высокопрочных (до 60 МПа) водо- и огнестойких бесцементных вяжущих материалов и бетонов [40]. Механическая активация способствует повышению свободной поверхностной энергии и, как следствие, активности смеси, содержащей 65 % пыли-уноса из цементнообжигательных печей и 35 % летучей золы от сжигания топлива [41].

В работе [42] механоактивация золы-уноса производилась в мельницах с использованием шаров диаметром 5 мм при соотношении шары : зола, равном 10:1, и числе оборотов 450 в минуту в течение 4 часов. Такой золой заменяли 10 или 25 % портландцемента или песка. При замене 25 % песка механоактивированной золой прочность составила 106,6 МПа [42].

В работе [43] активация золы уноса проводилась механически мокрым помолом и химически отработанной серной кислотой. Цементно-песчаные растворы, в которых применялась механически активированная зола, обладали более высокой прочностью, чем при введении микрокремнезема. Это связывают с уменьшением диаметра пор, что установлено по результатам ртутной порометрии [43].

Механохимическая активация зол ТЭС в высокоимпульсных гидродинамических аппаратах способствует повышению их влияния на процессы гидратации и структурообразования при твердении цемента. Это повышает эффективность использования таких зол в бетонах [44].

Применение золоцементных смесей, активированных в дезинтеграторах при скорости 1500 об/мин, при изготовлении газобетона обеспечивает получение его прочности до 3,6 МПа при плотности 440 кг/м³ и экономии до 20 % цемента [45].

Использование золы-уноса, активированной в шаровой мельнице в присутствии 0,05-0,2 % добавки суперпластификатора С-3 от ее массы, позволяет в производственных условиях при установленных нормах расхода цемента повысить прочность бетона на 10-20 %. При этом подвижность бетонной смеси возрастает [46].

Измельчение золошлаковых смесей в шаровой вибромельнице СВМ-2 в течение 20-30 мин приводит к получению их удельной поверхности 305 м²/кг. Дополнительное измельчение в течение 20-30 мин увеличивает удельную поверхность до 400-450 м²/кг. Подвижность смеси для изготовления легких бетонов составляла 17-18 см. После тепловлажностной обработки при увеличении содержания золошлаковой смеси в составе вяжущих до 50 % прочность мелкозернистого бетона снижается на 45 %. Вместе с тем, введение 2 % суперпластификатора С-3 позволяет исключить снижение прочности бетона. Использование добавки ЛСТ (0,23 % от массы смеси) при расходе цемента и золошлаковой смеси в соответствии 200 и 140 кг/м³ позволяет получить мел-

козернистые бетоны с прочностью при нормальном твердении 30 МПа и морозостойкостью 300 циклов [47].

Обработка топливной золы в планетарной мельнице М-3 в течение 3 и 5 с позволяет повысить прочность образцов из цемента ПЦ-400 Д20 на 4 -7 МПа, как в ранние, так и поздние сроки твердения. При этом пористость цементного камня снижается на 25-35 %. Концентрация извести и щелочных оксидов в водных вытяжках из твердеющего цементного теста снижается на 30-35 % [48].

Активация в планетарных мельницах конструкции ИХТТиМ СО РАН смесей, содержащих высококальциевую золу-унос, отработанный песок литейного производства и отходы абразивного производства позволяет получить вяжущее, соответствующее портландцементу марки 500. При этом валовый состав смеси должен быть близок к составу цемента [49].

Химическая активация зол

Для активации золы-уноса от сжигания бурых углей, содержащих повышенное количество свободных оксидов СаО и MgO, в работе [50] использован щелочесодержащий отход целлюлозно-бумажного производства. Он представляет собой продукт бисульфидной варки на магниевом основании и обеспечивает повышение дисперсности золы. После обработки свободный СаО не обнаруживается. Отмечено частичное расстекловывание золы. Обработка этим модификатором золы обуславливает возможность использования ее в качестве добавки к цементу и мелкого заполнителя в бетонных смесях.

В роли активаторов золы могут быть использованы гидроксид или карбонат калия или натрия. Он вводится в количестве 0,3 - 11 % мас. в вяжущую композицию, имеющую состав, % мас.: вода 14,52 - 21,77; вяжущий материал 5 - 23; зола-унос от сжигания битуминозных смесей 50,33 - 83,36; борная кислота 0,1 - 1,25; бура – 0,2 - 0,8; измельченный кремнезем – до 8; лимонная кислота – 0,25 - 2,83. Соотношение песка и цемента в цементно-песчаном растворе может составлять от 0,25 до 4 [51].

Композиции с повышенным содержанием золы-уноса и шлака могут быть использованы в смеси с карбонатными и щелочными растворами, снижая подвижность суспензий [52]. При этом в течение первых месяцев гидратации после обработки при повышенных температурах образуется гидросиликат CSH с высокой степенью полимеризации. Выделение гидроксида кальция уменьшается [52].

Активирование шлака с добавкой золы-уноса позволяет получить бесцементные вяжущие, не уступающее по прочности портландцементу. Они могут содержать до 40 % золы-уноса [53].

Золы ТЭЦ могут быть использованы при получении легких и бесцементных бетонов неавтоклавного твердения при активации их серной кислотой [54].

Для активации зол от сжигания твердых отходов с целью использования в цементных системах может быть использован CaCl_2 [55].

Активатором твердения смесей золы-уноса и цемента может являться ангидрит CaSO_4 [56]. В качестве вяжущего используют цемент с добавкой 0 - 55% золы-уноса. Ангидрит вводят в количестве 10 % в цементно-песчаный раствор, имеющий соотношение песок : вяжущее, равное 1,5. Водо-вяжущее соотношение составляет 0,3. Пропаривание образцов проводят при температуре 60 °C в течение 6 ч. Охлажденные образцы выдерживают в воде в течение 3-90 сут. После 3 сут твердения введение ангидрита обеспечивало повышение прочности на 70 %. Улучшалось также распределение пор по размерам.

Активация твердения зольного цемента может быть достигнута двумя способами: путем интенсификации взаимодействия активных компонентов золы с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и путем активации процесса гидратации цементного клинкера [57]. Влияние первого способа более заметно на поздних стадиях твердения и при большем содержании золы. Второй метод проявляется при сравнительно малом содержании золы. Наибольший эффект обеспечивается при комбинации различных видов активации золы.

Активация золы позволяет повысить прочность цементного камня (по сравнению с использованием неактивированной золы) в трехсуточном возрасте на 10,7 %, в 28-суточном возрасте на 15,5 % [58].

Активация золы введением добавок

При добавлении к цементным системам наряду с золой также быстрогазщейся извести в течение первых 7 дней гидратации наряду с портландитом и гидросульфоалюминатом кальция образуется геленит (C_2ASH_8). Быстрогазщаяся известь вносит определяющий вклад в образование вторичной C-S-H-фазы около зерен золы-уноса. Образующиеся в результате гидратации гель, конгломератные продукты и тонкодисперсные кристаллы обуславливают уплотнение структуры и увеличение прочности цементного камня. Общая пористость снижается, увеличивается доля мелких пор. При этом отмечена практически линейная связь между общим объемом пор и долей гелевых пор [59]. В качестве активатора цементных систем, содержащих большое количество золы, может выступать карбидный шлак [60]. При этом повышается водопотребность для достижения нормальной густоты. В случае гидротермальной активации смеси золы-уноса и карбидного шлака достигается прочность при сжатии 47,6 МПа.

На основе золошлаковых отходов может быть получено обжигом при температуре 1450 °С смеси активных и скрытоактивных зол с добавкой СаО вяжущее активного типа. Его активность равна 25 МПа [61]. При добавлении к золе 30-50 % смеси оксидов СаО и Al_2O_3 в соотношении 1:1,82 обжиг при температуре 1200 °С позволяет получить вяжущее белито-алюминатного состава. Его активность равна 20-30 МПа [62].

В работах [62-64] показана целесообразность использования смешанных вяжущих, содержащих золу гидроудаления и добавки цеолитовых пород. При введении 2 - 8% мас. цеолитового туфа и топливного шлака содержание золы может быть повышено до 40 - 50 %.

1.3 Использование микрокремнезема

Микрокремнезем - тонкодисперсный порошок, используемый в основном для улучшения свойств сухих, смесей, клеев, шпатлевок и др. Микрокремнезем может быть использован и при производстве бетона.

Микрокремнезем вследствие высокой дисперсности является эффективным заполнителем и интенсивно реагирует с гидроксидом кальция в процессе гидратации. Благодаря своей стекловидной структуре и очень большой удельной поверхности (около $20000 \text{ м}^2/\text{кг}$), микрокремнезем высокореакционен в системах на основе цемента. Он способствует улучшению водонепроницаемости бетона, его прочности и устойчивости к химическим и механическим воздействиям. Добавление микрокремнезема в бетонную смесь улучшает сцепление между ее частицами и водоудерживающую способность. Таким образом, улучшаются её технологические свойства раствора, что облегчает его последующее применение. При использовании микрокремнезема, как правило, необходимо вводить пластификаторы или суперпластификаторы.

Рекомендуемое количество добавки: 2-15 % от массы цемента. Необходимое количество добавки зависит от требуемых свойств бетона или строительного раствора и должно быть определено экспериментально.

В работе [65] исследован отход производства, близкий по физическим и химическим свойствам к тонкодисперсному кремнезему. Он содержит частицы диаметром 20-38 нм и обладает очень высокой удельной поверхностью – $95000 \text{ м}^2/\text{кг}$. Введение 10 % такого кремнезема в состав портландцемента обуславливало связывание в течение 7 суток 50 % гидроксида кальция. При этом прочность при сжатии цементного камня практически не изменялась, у образцов цементно-песчаного раствора отмечен рост прочности.

В работе [66] предложен состав смешанного вяжущего, содержащего в качестве активной добавки микрокремнезем, имеющий диаметр частиц менее 3 мкм. Состав включает 80 - 98 мас. ч. вяжущего, 2 - 20 мас. ч. активной добавки, воду и мелкий заполнитель. При этом В/Ц составляет 0,15 - 0,30. От-

формованные образцы выдерживают не менее суток при температуре 20 ± 3 °С, затем при температуре 30 - 100 °С в течение 1-20 суток. Прочность при сжатии полученного материала составила более 100 МПа, при изгибе - более 15 МПа.

Термоактивирование кремнистых активных минеральных добавок (трепела, диатомита, опоки) обеспечивает повышение скорости структурообразования при твердении цемента [67].

Мелкозернистый кремнезем может составлять основу вяжущих материалов с высокой прочностью в работе [68]. Исследован материал, содержащий 95 % SiO_2 с удельной поверхностью 19600 м²/кг. Его смеси с кварцевым песком, щелочами, Na_2SiF_6 и водой обладали прочностью не меньшей, чем у портландцемента. Продукты гидратации содержали аморфные фазы без отчетливой морфологии.

Введение добавки концентрированных вяжущих суспензий кремнезема позволяет повысить водостойкость и долговечность материала. При соотношении концентрированная вяжущая суспензия кремнезема: портландцемент равном (30 - 50) : (70 - 50) прочность образцов такова же, как у портландцемента [69]. Введение 2 – 8 % такой добавки приводило к повышению прочности после ТВО в 1,5 - 2 раза.

1.4 Добавки, содержащие карбонат кальция

Шлакообразные отходы, образующиеся при переработке шеелитовых концентратов, содержат, в основном, оксид кальция (75 %), а также примеси кварца, флюорита, пирита. Они рекомендуются к использованию в качестве микронаполнителей в цементах и других вяжущих [70].

Использование бинарной добавки «кварц-известняк» и турбулентной активации связующих позволяет получить экономию цемента до 55 % [71]. Введение добавки доломита (10 - 70 %) в состав цементно-песчаного раствора приводит к снижению его текучести [72].

Добавление к портландцементу отсеков пиления известняка-ракушечника, имеющих удельную поверхность 200-250 м²/кг, в количестве 10-20 % обеспечивает снижение водопотребности вяжущего и уменьшение расхода клинкера без снижения прочности цементного камня [73].

Замена 25 % цемента отходами пиления известняковых пород и термомеханическая активация цементно-водной суспензии позволяет повысить прочность бетона в возрасте 28 суток на 55 % [74].

1.5 Другие добавки на основе отходов производства. Повторное использование отходов бетона

Отходы бетона. В работе [75] отходы бетона, полученного из портландцемента марки 52,5, подвергали последующему дроблению и отсеvu для выделения фракции с размерами зерен менее 75 мкм. Эту фракцию прокачивали при температуре 650 °С и использовали совместно с 20 - 50 % золы-уноса или доменного гранулированного шлака. Полученные материалы обладали меньшей прочностью при заданном водотвердом отношении, чем смеси портландцемента 32,5 с тем же количеством этих добавок. Вместе с тем в возрасте 60 суток их прочность достигала при использовании золы-уноса 30 МПа, шлака – 40 МПа.

Мелкодисперсные (размер зерен не более, чем 4 мкм) материалы, получаемые при измельчении отходов бетона, могут быть использованы в качестве самостоятельного вяжущего при добавке к бетону. После обжига таких отходов при температуре 1000 °С получается материал, сходный по фазовому составу и теплоте гидратации с исходным цементом, из которого был получен бетон. Замена до 20 % портландцемента в бетоне такими отходами оказывает разжижающее действие на бетонную смесь и не приводит к изменению сроков схватывания и прочности при сжатии [76]. Термообработка цементного камня при температуре 300 - 900 °С приводит к получению материала, обладающего высокой водопотребностью, малым временем схватывания. Скорость регидра-

тации такого материала больше чем у обычного портландцемента. При этом на способность материала к регидратации влияет температура дегидратации цементного камня [77].

Стеклобой. С целью утилизации отходов стекла и экономии природных заполнителей предлагается от 5 до 40 % их общей массы заменять измельченными отходами стекла. Такая замена не влияет отрицательно на свойства строительных материалов, в том числе на прочность при сжатии и морозостойкость [78].

Введение в состав вяжущего на основе портландцемента (85 – 95 %) измельченного стеклобоя способствует повышению прочности и морозостойкости изделий. При этом рекомендуется следующее содержание фракций в зависимости от их удельной поверхности: 100 - 200 м²/кг – 2,5-7,5 %; 300 - 350 м²/кг – 1,25 - 3,75 %; 400 - 450 м²/кг - 1,25 - 3,75 % [79].

В качестве заполнителя бетона, а в измельченном состоянии в составе вяжущего может быть использован отход производства минеральной ваты – корольки [80]. Вяжущее получают, измельчая совместно корольки, гипс, известь и золу ТЭС. С его использованием могут быть получены бесцементные строительные материалы неавтоклавного твердения, в том числе бетон с плотностью 1700-2000 кг/м³, газобетон с плотностью 700-800 кг/м³, легкие бетоны, имеющие плотность 1200 кг/м³.

Шламы. Пыли. Вяжущее, соответствующее требованиям, предъявляемым в промышленном и гражданском строительстве, может быть получено с использованием нефелинового шлама и портландцемента [81].

Крупнотоннажный отход алюминиевого производства – красный шлам может быть утилизирован в качестве добавки к портландцементу в количестве 10 - 30 %. Наибольшая активность такого шлама достигается путем термической обработки при температуре 600 °С [82].

Использование пыли электрофильтров вращающихся печей при получении цемента позволяет получить вяжущее марки М 300. В состав вяжущего входит также клинкер, гипс и шлак [83]. Для применения в составе вяжущих

материалов могут использоваться различные отходы химических производств, получаемые при пылегазоулавливании [84].

Электролиты. Растворы электролитов могут быть использованы для активации поверхности заполнителей бетона. При этом рекомендуется достижение максимально положительного потенциала поверхности мелкого заполнителя [85].

Сульфоалюминатная добавка рекомендуются для активации белитового цемента [86]. При этом интенсифицируются процессы гидратации и твердения как C_2S , так и цемента в целом. Применение такой активации позволяет получать при использовании низкоосновных клинкеров цемент марки 500 - 550 [87].

Восстановление свойств после длительного хранения («лежалых») цементов может быть произведено воздействием смеси полисульфида CaS и тиосульфата кальция CaS_2O_3 . При этом интенсифицируется как гидратация цемента, так и структурообразование цементного камня [88].

Активация доменного шлака может быть осуществлена воздействием гидроксида кальция или его растворимых солей (хлорида, бромида, нитрата, формиата, ацетата). Соли органических нитратов (ацетат и формиат кальция) менее эффективны, чем соли неорганических кислот, поэтому обеспечивают меньшее повышение прочности. Следует учитывать, что хлорид и бромид кальция могут приводить к коррозии стальной арматуры [89].

Органические добавки. Такие добавки широко используются для регулирования технологических процессов получения бетонных смесей и физико-технических свойств цементных строительных материалов. Рассмотрим некоторые из них.

Для регулирования межфазных взаимодействий при гидратационном твердении цемента могут быть использованы добавки на основе отходов химического производства. Их применение приводит к повышению морозостойкости строительных компонентов [90].

Эффективность действия добавок, таких как суперпластификаторов МФАС, 10-03, С-3, Н-1, Н-3, зависит от вещественного и минералогического состава цемента и его дисперсности [91].

Для предотвращения коррозии металлической арматуры в строительных материалах могут быть использованы органические добавки, вводимые в количестве 0,01-10 % от массы вяжущего. Они содержат аминовые компоненты, такие как циклогексамин, дициклогексамин, этилендиамин, пиперазин и др. В качестве кислотных компонентов используют неорганические или органические кислоты (азотную, фосфорную, серную, салициловую, молочную, лимонную и др.). Продукты реакций между компонентами способствуют предотвращению коррозии металлов [92].

В качестве разжижителя цементных суспензий, вводимых в количестве 0,05 – 4 % от массы вяжущего, может выступать сополимер, образуемый из 50-60 мол. % малеиновой кислоты и 40-50 мол. % изобутена. Молярная масса сополимера составляет от 1000 до 2000. Он не оказывает отрицательного воздействия на скорость гидратации и прочность искусственного камня [93].

Разжижающее действие, обеспечивающее повышение водоудерживающей способности и свойств вяжущего, затворенного водой, оказывает водорастворимый эфир целлюлозы с вязкостью 1000 мПас, и поликарбоксилат [94].

Для интенсификации твердения цемента, регулирования качества бетонных смесей, повышения свойств цементных строительных материалов могут быть эффективно использованы гидрофобизирующие вещества, получаемые из продуктов переработки нефти: производные нафталиновых кислот, продукты окисления и синтеза [95].

1.6 Природные минеральные добавки

Цеолиты. Использование цеолитов в качестве добавки к портландцемен-там или шлакопортландцемен-там способствует улучшению свойств как вяжу-

щих, так и строительных материалов на их основе [96]. При этом при получении тампонажных растворов целесообразен совместный помол цементного клинкера и 5 – 95 % цеолита до требуемой дисперсности [97]. Отличительной особенностью смешанных вяжущих, содержащих добавку цеолита, является более высокая водопотребность, чем у портландцемента. Вместе с тем прочность растворов и бетонов повышается при введении добавок цеолитов [98]. При совместном введении добавки цеолитсодержащей породы (10 %) и золы (20 %) прочность цементного камня на 5 - 7 МПа выше, чем при отдельном введении равного количества этих добавок [99].

Дунит. В составе вяжущих на основе портландцемента может быть использована добавка магнийсиликатной горной породы – дунита [100]. В его состав входят оливины, брусит, серпентин или форстерит с примесью серпентина и брусита, или форстерит совместно с клиноэнстатитом. Рекомендуемый состав вяжущего содержит, % мас.: дунит 30-40, двуводный гипс 3, портландцементный клинкер – остальное [101]. Продолжительность помола добавки - 15 мин. Полученное вяжущее рекомендуется использовать при температурах до 1000 °С [102, 103].

Метакаолин. Его предлагается использовать в качестве добавки к цементу. Щелочная активация обеспечивает получение высококачественных вяжущих [104 - 105]. В присутствии метакаолина происходит связывание гидроксида кальция. Для снижения стоимости добавки предлагается использовать термоактивированный каолин. Его получают из каолина, содержащего 74,5 % каолинита, обожжённого при 750 °С. При этом исключается стадия промежуточного облагораживания сырья. Вследствие проявления пуццолановой активности термоактивированного каолина и повышения плотности цементной матрицы прочность повышается на 15% .

Другие добавки. При получении композиционных вяжущих материалов и тяжелых бетонов с высокими физико-химическими свойствами предлагается использовать отвальные породы - верлиты [106]. Введение в качестве добавок гидравлически активных пород вулканического происхождения (вспученного

вулканического туфа, плотных минеральных породы и др.) приводит к удешевлению производства цемента. При количестве вводимых пород 5 – 15 % они не оказывают отрицательного воздействия на свойства получаемого вяжущего.

При добавлении 10 % дисперсного базальта к портландцементу прочность цементного камня не изменяется, а стойкость его к истиранию увеличивается. В случае шлакопортландцемента количество добавки может быть увеличено до 15 %. Вместе с тем, оно не должно превышать 30 % [107, 108]. При активации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или гипсом в 7- суточном возрасте на поверхности зёрен базальта образуется гель C-S-H и некоторое количество кристаллов этtringита. После 28 суток гидратации постепенно увеличивается количество геля C-S-H.

Заключение по главе 1. Постановка целей и задач исследования

Анализ литературных данных показывает, что дисперсные минеральные добавки (зола-унос, известняк, микрокремнезём) широко используются при изготовлении цементных строительных материалов и изделий. При этом решаются как задачи повышения свойств строительных материалов, так и утилизации отходов промышленного производства. Вместе с тем, количество вводимых добавок в некоторых случаях выбирается недостаточно обоснованно. Не всегда анализируется дисперсность добавок, зависимость свойств материалов на основе цемента от этой дисперсности и количества введенных добавок.

Несмотря на многообразие вводимых в цемент добавок, их выбор не всегда обоснован. Недостаточно исследовано влияние соотношения дисперсности добавок и цемента и связанное с этим оптимальное количество добавок.

На основе анализа литературных данных определена **цель исследования**: повышение физико-механических свойств материалов на основе портландцемента введением высокодисперсных минеральных добавок (золы уноса, известняка, микрокремнезёма). Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- исследовать химический и фазовый состав высокодисперсных минеральных добавок (золы уноса, известняковой муки, микрокремнезёма);
- исследовать гранулометрический состав этих добавок;
- определить зависимость механической прочности цементного камня, получаемого из цемента с высокой дисперсностью ($S_{уд} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$) от количества вводимой добавки;
- определить оптимальное количество добавок, обеспечивающее повышение прочности цементного камня;
- определить свойства бетона (механическую прочность, стойкость в агрессивной среде), содержащего цемент с оптимальным количеством добавок.

2 Методы исследования. Исследованные материалы.

2.1 Структурно-методологическая схема.

Исследование проводилось в соответствии со структурно-методологической схемой, представленной на рис. 2.1



Рис. 2.1. Структурно-методологическая схема исследования

Основная часть экспериментов проведена с использованием материалов, оборудования и технологии, применяемых в Федеративной Республике Германии. Опыты проведены в Высшей технической школе г. Бохум и Высшей технической школе г. Кёльн, земля Северный Рейн – Вестфалия.

2.2 Методы исследований

Исследование свойств сырьевых материалов, цементного теста и бетонной смеси и искусственных каменных материалов проводилось с использованием стандартных методов, принятых в ФРГ [109-111]. Для исследования структуры материалов в работе использовались современные физико-химические методы исследования: рентгенофазовый, комплексный термический, масс-спектрометрический и метод лазерной гранулометрии.

2.2.1 Методика испытания цемента

Определение прочности цементного камня

Изготовление образцов. Определение густоты цементного теста проводилось в соответствии с DIN EN 196-3 [109] при помощи прибора Вика с цилиндрическим пестиком. Нормальная густота цементного теста составила для цемента CEM I 52,5 R (ft) 31%.

Для приготовления образцов использовалось $V/C = 0,31$. Процесс перемешивания цементного теста происходил по следующей схеме:

- 1) Цемент и вода добавлялась в чашу для смешения в течение 10 с.
- 2) Непосредственно после этого смеситель устанавливался на низкую скорость перемешивания и отмечалось время замеса (Nullzeit).
- 3) По истечении 90 с, смеситель останавливался на 30 с. В это время цементное тесто перераспределялось с краев в центр чаши при помощи резинового шпателя.

4) После 30-ти секундной паузы смеситель устанавливался при низкой скорости смешения на 90 с. Общая продолжительность перемешивания составляла 3 минуты.

Приготовленное цементное тесто раскладывалось в 2 этапа в формы размерами 40×40×40 мм. Уплотнение производилось на вибрационном столе с частотой колебаний 50 Гц и амплитудой колебаний 0,75 мм в течение 120 с. Для каждого установленного срока испытаний изготавливалось по три образца.

Далее образцы твердели 24 часа при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности 65 %.

Расформовывание. При извлечении образцов из формы проверялось, что они не повреждены. Для маркировки образцов применялись водостойкие чернила. Маркированные образцы после расформовывания незамедлительно погружались в ванну с водой, ($T_{\text{воды}} = 20 \pm 2$ °С) и хранились в горизонтальном положении до проведения испытания в течение 27 суток.

Проведение испытания образцов. Образцы, размером 40×40×40 мм испытывали на сжатие. Испытание проводилось на прессе. Нагрузка подавалась равномерно со скоростью 2400 ± 200 Н/с до разрушения образца.

Прочность при сжатии вычислялась по формуле:

$$R_f = \frac{F_c}{1600}, \quad (2.1)$$

где F_c – разрушающая нагрузка в Н.

Прочность на сжатие определялась как арифметическое среднее трех результатов испытания образцов на сжатие. Каждое значение округлялось на 0,1 МПа.

В табл. 2.1 приведены сведения по нормативной документации, в соответствии с которыми проводились испытания [109 - 111].

Методики испытания цемента

№ п. п.	Наименование показателя	Метод испытания
1	Класс по прочности на сжатие (марка) • предел прочности при изгибе в возрасте 28 суток • предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток	DIN EN 196-1:2005-05
2	Нормальная густота	DIN EN 196-3:2009-02
3	Сроки схватывания: • начало • конец	DIN EN 196-3:2009-02
4	Равномерность изменения объема: расширение образцов в кольце Ле-Шателье	DIN EN 196-3:2009-02
5	Насыпная плотность	По данным про- изводителя, ISO 697
6	Истинная плотность	
7	Тонкость помола, по Блейну	DIN EN 196-6:2010-05

2.2.2 Определение дисперсности порошков

Удельная поверхность цемента определена по воздухопроницаемости порошка в соответствие с DIN EN 196-6:2010-05 «Prüfverfahren für Zement - Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit».

Гранулометрический состав техногенных минеральных добавок определялся методом лазерного гранулометрического анализа.

2.2.3 Гранулометрический состав

При получении материалов на основе цемента используют тонко измельченные порошки. При этом большое значение имеют не только удельная поверхность (или средний размер зерен) порошка, но и распределение частиц по фракциям, гранулометрический состав материала. Для контроля дисперсности порошков в работе использован лазерный анализатор типа PRO-7000 фирмы Seishin Enterprice Co., LTD, Tokyo, обеспечивающий определение размеров частиц в пределах от 1 до 192 мкм по 16 интервалам значений.

2.2.4 Определение химического состава порошков

Химический состав цемента и добавок определен методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной аргонной плазме (ИСП-МС).

Сущность метода заключалась в следующем: пробы цемента и добавок растворялись с применением азотной кислоты. Далее, исследуемый раствор с помощью перистальтического насоса подавался в распылитель, в котором потоком аргона превращался в аэрозоль. Затем аэрозоль попадал в плазму. В плазме происходила диссоциация веществ на атомы и их ионизация. Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходили через систему ионной оптики в анализатор, где происходила фильтрация ионов по массе и детектирование интенсивности ионного потока. Полученный сигнал трансформировался в зависимость интенсивности от величины m/z .

Для анализа порошков использовался атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой марки «Optima 2100 DV» Фирма «Perkin Elmer Inc» США №080N 7062601, год изг. 2007.

2.2.5 Рентгенофазовый анализ

Для проведения рентгенофазового анализа исследуемые вещества истирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта. Полученную таким образом суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания спирта образец представлял собой слой толщиной не более 0,1 мм.

Исследование образцов было проведено на автоматизированном порошковом дифрактометре Shimadzu XRD 7000S ($R = 200$ мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 10° до 70° , с шагом сканирования углов $0,03^\circ 2\theta$, время накопления в точке 1 с.

Идентификация фаз проводилась в автоматическом режиме с использованием электронной базы данных дифракционных порошковых эталонов PDF-2 [112].

2.2.6 Комплексный термический анализ

Дифференциально-термические и термогравиметрические исследования выполнялись на дериватографе DTG 60H фирмы «Shimadzu», Япония, при скорости нагрева образцов $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Разрешение термовесов составляло 1 мкг. Рабочий диапазон температур от 30 до 900°C . Масса навески составляла 50 мг. Все расчеты проводились с помощью специального программного обеспечения NETZSCH, фирмы Proteus.

2.2.7 Методики испытания бетонных смесей и бетона

Бетонные смеси исследовали по показателям: подвижность смеси (осадка конуса), плотности, бетон - прочность при сжатии, стойкость в агрессивной среде.

В табл. 2.2 приведены данные по нормативной документации, в соответствии с которыми проводились испытания бетонных смесей и бетонов.

Таблица 2.2

Методы испытания бетона и бетонных смесей

№ п. п.	Наименование показателя	Метод испытания
1. Бетонная смесь		
1	Степень уплотнения	DIN EN 12350-4:2009-08
2	Средняя плотность	DIN EN 12350-6:2011-03
2. Бетон		
1	Класс бетона по прочности на сжатие	DIN EN 12390-2:2009-08
2	Средняя плотность	DIN EN 12390-2:2009-08
3	Кислотостойкость бетона	ГОСТ 25881-83

Степень уплотнения бетонной смеси

Степень уплотнения бетонной смеси определялась в соответствии с DIN 12390-4 [123].

Бетонная смесь наполнялась при помощи мастерка в цилиндрическую емкость размерами 200×200 мм, и высотой $h = 400$ мм. При этом избегалось какое-либо уплотнение бетонной смеси. После заполнения емкости, поверхность бетона сглаживалась. Бетон уплотнялся на вибрационном столе, и измерялось расстояние S между поверхностью уплотненного бетона и верхним краем емкости.

Степень уплотнения рассчитывалась по формуле:

$$c = h/h - s \quad (2.2)$$

Средняя плотность бетонной смеси

Средняя плотность бетонной смеси определялась в соответствии с DIN 12390-6 [124].

Прочная водонепроницаемая емкость наполнялась бетонной смесью, далее, смесь уплотнялась и взвешивалась. Отношение массы бетона m и объем емкости V является плотностью бетонной смеси D .

- Объем емкости: ≥ 5 л;
- Плотность бетонной смеси вычислялась по формуле:

$$D = m/V \quad (2.3)$$

Определение механической прочности бетона

Изготовление образцов проводилось в соответствии с немецким стандартом качества DIN EN 12390-2 [112]. Расчет состава бетонной смеси и количество компонентов, необходимых для изготовления приведен в п. 4.1.

Смешивание исходных компонентов происходило в смесителе и продолжалось до тех пор, пока смесь не становилась однородной.

Бетон укладывался в один или несколько слоев в формы размером $150 \times 150 \times 150$ мм и уплотнялся. В зависимости от консистенции и способа уплотнения количество слоев выбиралось таким образом, чтобы достигалось полное уплотнение. Для уплотнения бетонной смеси использовался вибрационный столик. Вибрирование происходило до тех пор, пока бетон не был полностью уплотнен.

После уплотнения бетонной смеси формы накрывались полиэтиленом для защиты от высыхания и оставлялись на 24 ± 2 часа для затвердевания. По истечении этого срока образцы расформовывали и погружали в ванну с водой при температуре 20 ± 2 °C до проведения испытаний на сжатие. За полчаса до испытания образцы бетона извлекали из воды и обсушивали на воздухе. После этого их взвешивали и измеряли с точностью 0,1 мм.

Образцы испытывали в положении, перпендикулярном направлению заполнения смеси.

Испытания проводили на прессе со скоростью нагружения 11,3 кН/с до разрушения образцов.

Условия твердения

Испытания цементного камня проводили в лаборатории строительных материалов при Высшей технической школе г. Бохум. Испытания бетонных смесей и бетонов проводили в лаборатории строительных материалов при Высшей технической школе г. Кельн. При проведении испытаний в помещениях лабораторий фиксировались следующие параметры (табл. 2.3):

Таблица 2.3

Условия твердения

Параметр	Лаборатория строительных материалов при ВТШ	
	г. Бохум	г. Кельн
Температура воздуха, °C	20	22
Влажность воздуха, %	65	65
Температура воды, °C	20	22

2.2.8 Гомогенизация составов

При введении дисперсных минеральных добавок очень важно их равномерное распределение по объему, особенно в случае изготовления мелкозернистых и тяжелых бетонов.

Для повышения однородности вяжущего (цемента и добавок) проводилась обработка смеси порошков в гомогенизаторе.

Гомогенизация проводилась в лаборатории дорожного строительства Рурского университета г. Бохум, при помощи прибора Лос-Анджелес (LA-Gerät). Схема прибора приведена на рисунке 2.2.

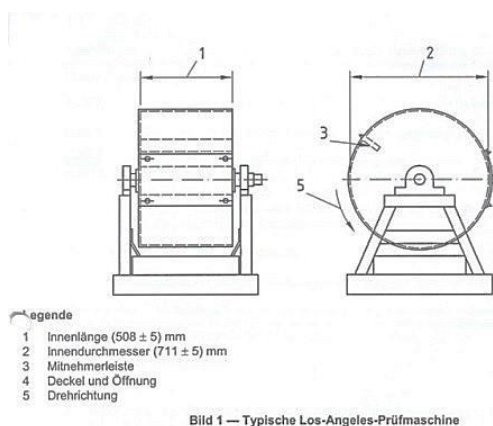


Рис. 2.2. Схема и изображение прибора Лос-Анджелес

В барабан установки загружалось 10 кг цемента с добавками и 11 стальных шаров с размерами 45-49 мм и массой 400-445 г. Данная смесь гомогенизировалась в течение 1 ч. Скорость вращения барабана - 33 об/мин. При этом с помощью шаров проводилось тщательное перемешивание смеси и частичная её диспергация. Испытаны образцы с размерами 40×40×40 мм в возрасте 28 суток.

2.2.9 Определение прочности цементных образцов при изгибе и сжатии

Определение прочности цементных образцов проводилось в соответствии с DIN EN 196-1 [111].

Образцы размером 40×40×160 мм изготавливались из строительного цементного раствора пластичной консистенции. Раствор состоял из одной части цемента, трех частей песка и ½ части воды ($V/C = 0,5$). Образцы после уплотнения твердели 24 часа при нормальных условиях и 27 дней в воде.

Перед испытанием измерялись геометрические размеры образцов, масса и вычислялась плотность.

Для определения прочности при изгибе применялся прибор для испытания на изгиб при трехточечном нагружении. Образец располагали в механизме прибора, таким образом, чтобы его боковые поверхности находились на опор-

ных роликах, и продольная ось образца была перпендикулярна опорным роликам. Нагрузка подавалась при помощи нажимного ролика, при равномерном нагружении со скоростью 50 ± 10 Н/с до разрушения образца. Две половинки образца накрывали влажной тканью до испытания на сжатие.

Образовавшиеся половинки образцов испытывали на сжатие. Испытание проводили на прессе. Прессы были оснащены специальным вспомогательным оборудованием для правильного расположения образца на поверочной плите. Нагрузка подавалась равномерно со скоростью 2400 ± 200 Н/с до разрушения образца.

Прочность на сжатие определяется как среднее арифметическое шести результатов испытания половинок образцов на сжатие. Каждое значение округляется до 0,1 МПа. Если одно из значений прочности отклоняется от среднего значения на более чем 10 %, оно отбрасывается и образовывается новое среднее значение по результатам 5 испытаний. Если одно значение из 5 оставшихся, отклоняется более чем на 10 % от среднего, то результаты всего испытания считаются недействительными.

2.3 Исследованные материалы

В качестве исходных материалов для проведения работы использованы цемент марки CEMI-52,5 R, микрокремнезем (Microsilica Grade 971-U), зола-унос (EFA-Füller), известняковая мука (Kalksteinmehl), песок фракции 0-2, щебень фракции 2-8.

К важнейшим физическим и химическим свойствам исходных материалов, применяемых в данной работе, относятся: гранулометрический состав, химический и минералогический составы, которые определены в данной работе.

2.3.1 Цемент

В работе использован цемент марки CEM I-52,5 R, производимый в Федеративной Республике Германия, концерном Хайдельберг Цемент (Heidelberg Cement Group). Цемент изготовлен в соответствии с DIN EN 197-1 «Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement». Он аналогичен принятой в России марке 500. В соответствии со стандартами ФРГ, цемент марки CEM I относится к группе цемента с высоким содержанием портландцементного клинкера 95-100 %, классом прочности 52,5, с высокой прочностью в раннем возрасте твердения. В таблицах 2.4 – 2.6 приведены общие данные о свойствах цемента.

Таблица 2.4

Основные физико-механические свойства цемента

№ п. п.	Наименование показателя	Единица измерения	CEM I 52,5 R
1	Класс по прочности на сжатие (марка) • предел прочности при изгибе в возрасте 28 суток • предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток	МПа	52,5 R 9,0 76,5
2	Нормальная плотность	%	0,31
3	Сроки схватывания: • начало • конец	мин мин	15 45
4	Равномерность изменения объема: расширение образцов в кольце Ле-Шателье	мм	8
5	Насыпная плотность	кг/дм ³	1,0
6	Истинная плотность	кг/дм ³	3,10
7	Тонкость помола, по Блейну	м ² /кг	525

Таблица 2.5

Химический состав цемента

Вяжущее	Содержание компонентов, мас. %						
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	SO ₃	П.п.п
CEM I 52,5 R	1,31	3,24	63,4	0,73	19,91	3,12	1,67

Таблица 2.6

Минералогический состав цемента

Вяжущее	Минералогический состав, % мас.			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
CEM I 52,5 R	53-55	23-27	9-15	7-11

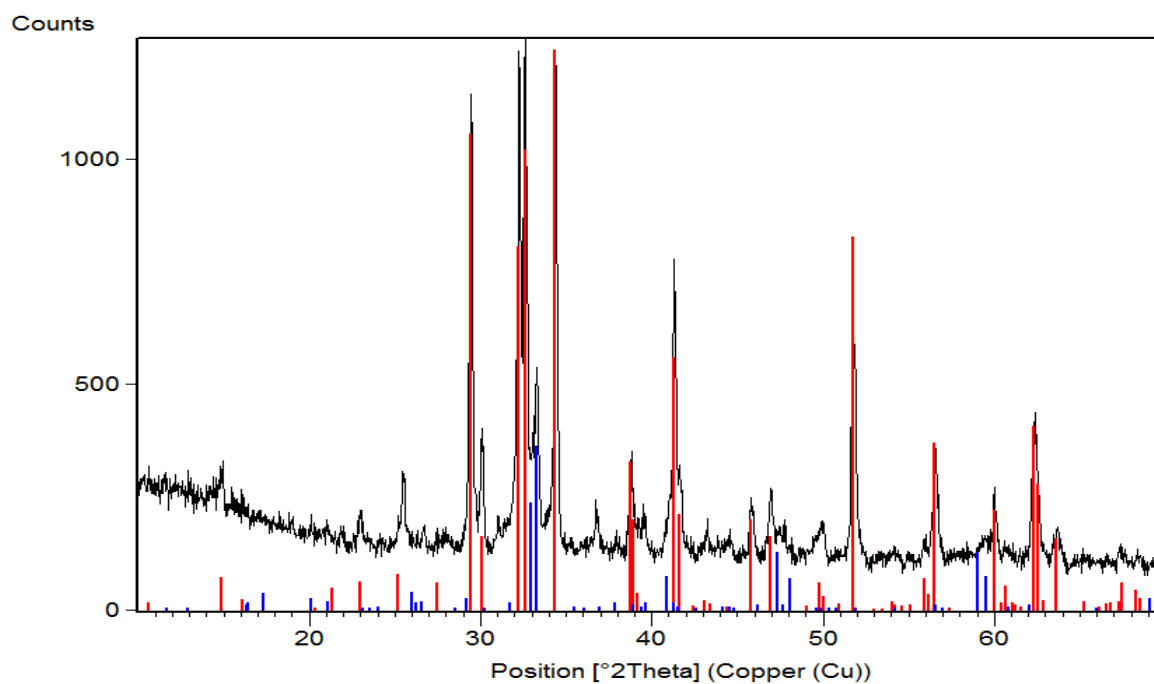


Рис. 2.3. Дифрактограмма цемента CEM I 52,5 R

На рис. 2.3 приведены результаты рентгенофазового анализа. Вертикальными линиями отмечено положение пиков Ca_3SiO_5 – красным цветом (89 % мас.), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ – синим цветом (11 % мас.).

2.3.2 Зола-унос EFA-Füller® KM/C

Зола-унос представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий в основном из сферических стеклообразных частиц, полученный при сжигании каменного угля блока С электростанции Кнеппер Preussen Elektra Kraftwerke AG & Co в Дортмунде (ФРГ). Это сухой порошок алюмосиликатного состава.

Химический и фазовый состав приведен в табл.2.7 – 2.9.

Таблица 2.7

Свойства золы – унос EFA-Füller® KM/C (по данным производителя)

№ п. п.	Наименование показателя	Единица измерения	Значение
1	Потери при прокаливании, М.-%	% мас.	1,98
2	Доля зерен ≥ 45 мкм	% мас	17,00
3	Содержание свободного CaO	% мас	0,17
4	Содержание SO ₃	% мас	0,89
5	Содержание Cl	% мас	< 0,01
6	Содержание Na ₂ O	% мас	3,65
7	Насыпная плотность	кг/м ³	1050
8	Истинная плотность	кг/м ³	2380

Таблица 2.8

Химический состав золы-уноса EFA-Füller® KM/C

Добавка	Содержание компонентов, мас.%				
	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Зола-унос	0,55	2,84	1,5	45,8	47,8

Таблица 2.9

Минералогический состав золы-уноса

Добавка	Минералогический состав, % мас.	
	3 Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (муллит)	SiO ₂
Зола-унос	82	18

Зола-унос не содержит другие продукты сжигания каменного угля (например, топливный шлак), не требует последующей обработки при добавлении в портландцемент или бетон.

2.3.3 Микрокремнезем

В работе использован микрокремнезем Elkem Mikrosilica Grade 791-U, произведенный химической компанией BASF (ФРГ).

Микрокремнезем состоит из 97 % оксида кремния.

2.3.4 Известняковая мука

Известняковая мука производится фирмой Heidelberg Cement AG, на заводе Kalkwerk Istein. Известняк является осадочной горной породой и состоит в основном из карбоната кальция (CaCO_3). Химический состав и общие данные известняковой муки приведен в табл. 2.10 и 2.11.

Таблица 2.10

Химический состав известняковой муки

Добавка	Содержание компонентов, мас. %			
	CaO	MgO	SiO ₂	CO ₂
Известняковая мука	53,44	0,66	1,32	42,61

Таблица 2.11

Общие данные об известняковой муке (взяты от производителя):

Вид / форма:	порошкообразная субстанция.
Цвет:	серый.
Запах:	слегка землистый запах.
рН в насыщенном растворе CaCO_3 при 25 °С.	7 - 9
Растворимость в воде	13 - 16 мг/л при 20 °С.
Температура обжига	900 °С (разложение на CaO и CO_2).
Плотность	2740 кг/м ³ при 20 °С.

2.3.5 Мелкий заполнитель бетона

Мелкий заполнитель поставлен фирмой Limbach Franze K.

Он представляет собой песок, фракции свыше 0 до 2. Песок соответствует требованиям DIN EN 12620:2013 -07 «Gesteinskörnungen für Beton».

Модуль крупности песка $M_{кр} = 3,27$. Количество загрязняющих примесей не превышает 0,25 % мас., что соответствует требованиям вышеуказанного стандарта.

Песок поставлялся в состоянии естественной влажности 6-7 %. Истинная плотность зерен песка 2650 кг/м³.

2.3.6 Крупный заполнитель бетона

Крупный заполнитель поставлен фирмой Limbach Franze K.

Он представляет собой гравийный щебень фракции 2-8 кварцевидной породы.

Насыпная плотность – 1610 кг/м³, Истинная плотность – 2650 кг/м³. Содержание загрязняющих примесей и лещадных частиц не превышает требований DIN EN 12620:2013-07.

Марка по морозостойкости F3.

3 Повышение прочности цементного камня при введении высокодисперсных минеральных добавок

3.1 Предварительная оценка влияния количества и дисперсности минеральных добавок на прочностные свойства цементного камня

Рассмотрим влияние количества и дисперсности минеральных добавок на свойства материалов на основе цемента [113-118].

Если плотность добавки отличается от плотности цемента, то оптимальная массовая доля добавки может быть определена по соотношению плотностей:

$$n = \frac{1}{k} \cdot \frac{\rho_d}{\rho_c} = 8,3 \frac{\rho_d}{\rho_c}, \quad (3.1)$$

где n - массовая доля добавки в процентах от массы цемента; ρ_d - истинная плотность добавки, г/см³;

ρ_c - истинная плотность цемента, г/см³;

k - координационное число.

Значения истинной плотности клинкерных минералов и ряда добавок приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Значения истинной плотности некоторых соединений.

№ п/п	Соединение	Плотность, г/см ³
1.	3CaO·SiO ₂	3.25
2.	β-2CaO·SiO ₂	3.28
3.	Кварц, SiO ₂	2,65
4.	Кальцит (CaCO ₃)	3
5.	Муллит (3Al ₂ O ₃ 2CaO)	7

Оценим влияние размера частиц добавки на эффективность их действия.

Если размер частиц добавки меньше, чем частица вяжущего, то плотнейшая упаковка достигается при меньшем координационном числе, т.е. меньшем количестве частиц цемента, окружающих частицы добавки. Рассматривая частицы цемента и добавки как сферические, можно ориентировочно определить координационное число в соответствии с правилом Полинга (рис.3.1.).

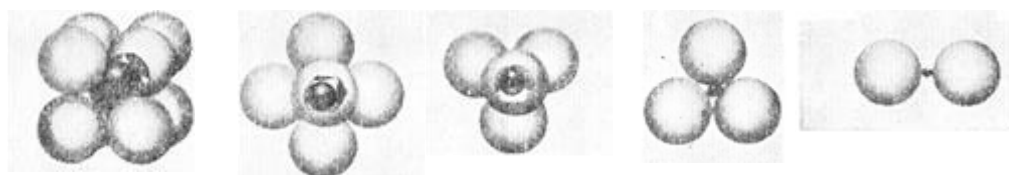


Рис. 3.1. Критические отношения радиусов для различных координационных чисел.

Так, если диаметр частиц добавки в 2 раза меньше диаметра частиц цемента, то в соответствии с этим правилом вероятным координационным числом при плотной упаковке частиц является 6, Т.е. каждая частица добавки будет окружена шестью частицами цемента. В этом случае объем частиц добавки составит 1/48 от объема цемента.

Оценка количественного влияния дисперсности добавок является достаточно четкой: с увеличением их дисперсности оптимальное количество уменьшается [113-118].

Оценка оптимального количества минеральной добавки может быть осуществлена следующим образом. Предположим, что частицы цемента и добавки имеют сферическую форму. При этом диаметр частиц цемента составляет $D_{Ц}$, частиц добавки – $D_{Д}$

В случае если диаметры частиц добавки ($D_{Д}$) и цемента ($D_{Ц}$) значительно различаются, для расчета оптимальной доли добавки ($n_{Д}$) может быть использована формула:

$$n_{Д} = \frac{\frac{\pi D_{Д}^2}{6} \cdot \rho_{Д}}{k \cdot \frac{\pi D_{Ц}^2}{6} \cdot \rho_{Ц}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{D_{Д}^2}{D_{Ц}^2} \cdot \frac{\rho_{Д}}{\rho_{Ц}}$$

где k - координационное число.

Средний диаметр частиц вяжущего и добавки следует определять по экспериментальным значениям удельной поверхности, данным гранулометрического анализа. Координационное число k можно ориентировочно оценить по отношению диаметров частиц вяжущего и добавки в соответствии с правилом Полинга (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Отношения радиусов частиц кристаллов для различных
координационных чисел

Координационное число	Отношения радиусов частиц
8	1-0,732
6	0,732-0,414
4	0,414-0,225
3	0,225 -0,155
2	0,155-0

В соответствии с приведенной выше оценкой, учетом твердости введённых добавок и результатов, полученных на портландцементе с удельной поверхностью 300 м²/кг [3] количество введённых добавок в нашем случае изменялось в пределах: зола-унос и микрокремнезем – 1; 1,5; 2; 2,5 и 3 % от массы цемента; известняковая мука – 2; 5; 7; 9 и 11 % от массы цемента [119-122].

3.2 Исследование влияния добавок на прочность цементного камня

3.2.1 Влияние добавки микрокремнезема на механическую прочность цементного камня

Результаты рентгенографического анализа микрокремнезема Grade 791-U представлены на рис. 3.2. Наличие гало свидетельствует о присутствии в образце аморфной фазы, на ее фоне видны малоинтенсивные пики кристаллической фазы, которую не удалось идентифицировать.

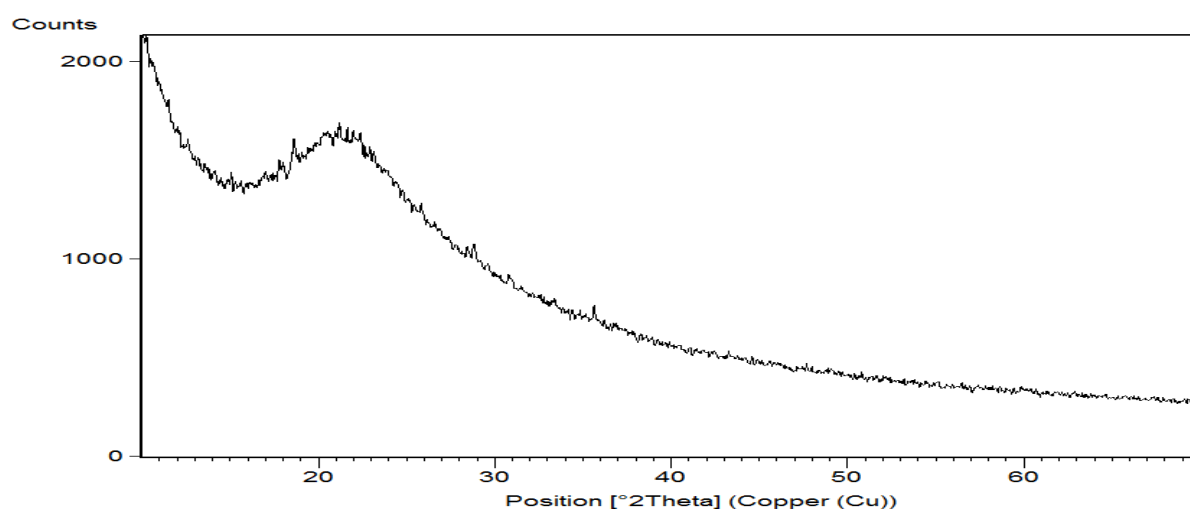


Рис. 3.2. Рентгеновская дифрактограмма микрокремнезема Grade 791-U



Рис. 3.3. Распределение частиц микрокремнезема по размерам и интегральная кривая по данным лазерного гранулометрического анализа.

Результаты лазерного гранулометрического анализа микрокремнезема

Верхняя граница интервала, мкм	Объемная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, V, %	Объемная доля частиц данной фракции, Н, %	Площадь поверхности для частиц с размерами менее верхней границы интервала, S, %	Линейная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, Р, %
1,0	2,8	2,8	24,7	68,7
1,5	4,3	1,5	30,0	74,6
2,0	7,4	3,1	37,8	80,8
3,0	14,9	7,5	51,1	88,2
4,0	24,3	9,4	62,9	92,9
6,0	38,8	14,5	75,7	96,5
8,0	54,0	15,2	85,3	98,4
12,0	72,3	18,3	93,4	99,5
16,0	80,5	8,2	96,0	99,7
24,0	95,4	14,9	99,3	100,0
32,0	100,0	4,6	100,0	100,0
48,0	100,0	0,0	100,0	100,0
64,0	100,0	0,0	100,0	100,0
96,0	100,0	0,0	100,0	100,0
128,0	100,0	0,0	100,0	100,0
192,0	100,0	0,0	100,0	100,0
Среднее значение, мкм	7,5		2,9	0,7

Микрокремнезем вводили в состав цемента в количестве 1; 1,5; 2; 2,5 и 3 % мас. На рис. 3.4 приведен график зависимости прочности цементного камня от количества введенного микрокремнезема.

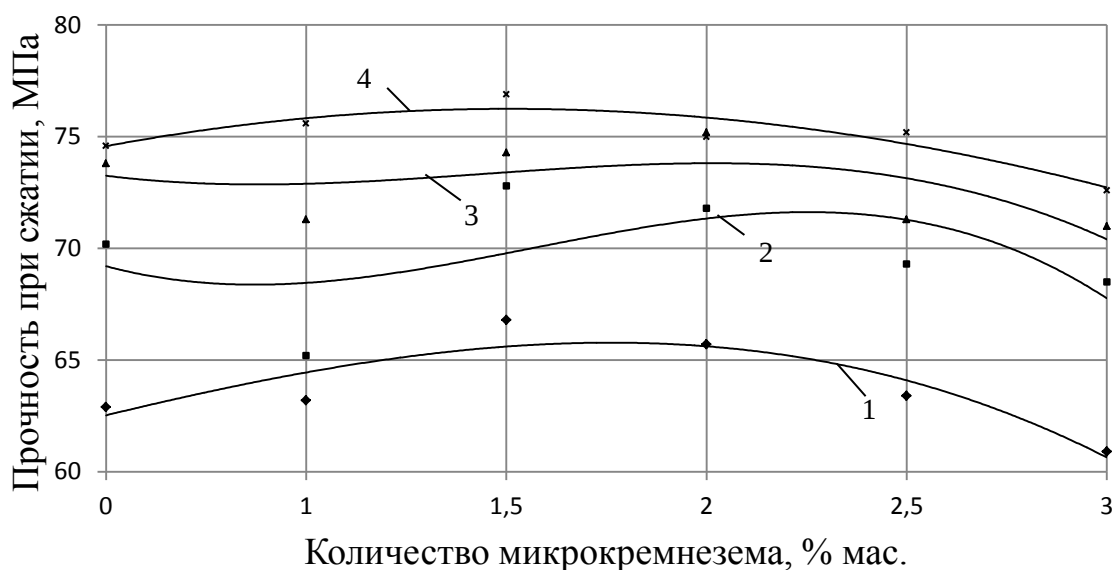


Рис. 3.4. Зависимость прочности цементного камня от количества добавки микрокремнезема. 1 – цементный камень в возрасте 3 суток; 2 – цементный камень в возрасте 7 суток; 3 – цементный камень в возрасте 14 суток; 4 – цементный камень в возрасте 28 суток

Результаты лазерного гранулометрического анализа микрокремнезема Grade 791-U представлены в табл. 3.3. и на рис. 3.3.

По полученным результатам рассчитаны уравнения аппроксимации, выражающие зависимость прочности от количества добавки в виде полинома третьего порядка (табл. 3.4, 3.6 и 3.8)

Таблица 3.4

Уравнения и достоверность аппроксимации. Зависимость прочности цементных образцов от количества добавки микрокремнезема.

№ кривой на рис. 3.4	Уравнение аппроксимации	Достоверность аппроксимации
1	$y = -0,0648x^3 + 0,0091x^2 + 2,3454x + 60,233$	0,8358
2	$y = -0,3074x^3 + 2,8813x^2 - 7,2398x + 73,867$	0,2969
3	$y = -0,163x^3 + 1,4147x^2 - 3,4652x + 75,467$	0,445
4	$y = 0,0037x^3 - 0,4389x^2 + 2,5431x + 72,467$	0,8487

Таким образом, исследованный микрокремнезем представляет собой тонкодисперсный материал, являющийся практически рентгеноаморфным и имеющий среднеобъемный размер зерен равный 7,5 мкм, его удельная поверхность равна 523 м²/кг.

При использовании портландцемента высокой дисперсности ($S_{уд} = 525$ м²/кг) оптимальная добавка микрокремнезема со среднеобъемным размером частиц равным 7,5 мкм и с среднеповерхностным размером зерен 2,9 мкм, обеспечивающая максимальное увеличение прочности цементного камня составляет 1,5 %. Таким образом, добавка микрокремнезема в пределах от 1 до 3% существенного влияния на прочность цементного камня не оказывает.

3.2.2 Влияние количества добавки золы-уноса на механическую прочность цементного камня

Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 3.5.

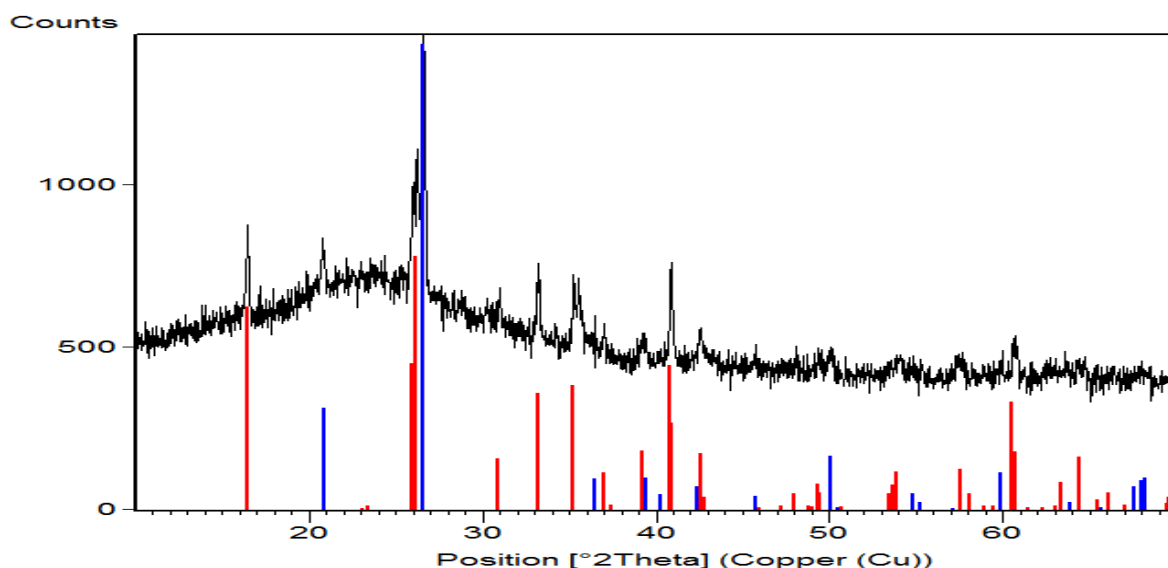


Рисунок 3.5. Рентгеновская дифрактограмма золы-уноса

Вертикальными линиями отмечено положение пиков Mullite – красный, SiO₂ – синий, характерное гало свидетельствует о наличии аморфной фазы.

Кристаллическими фазами являются муллит (82 %) и кварц (18 %).

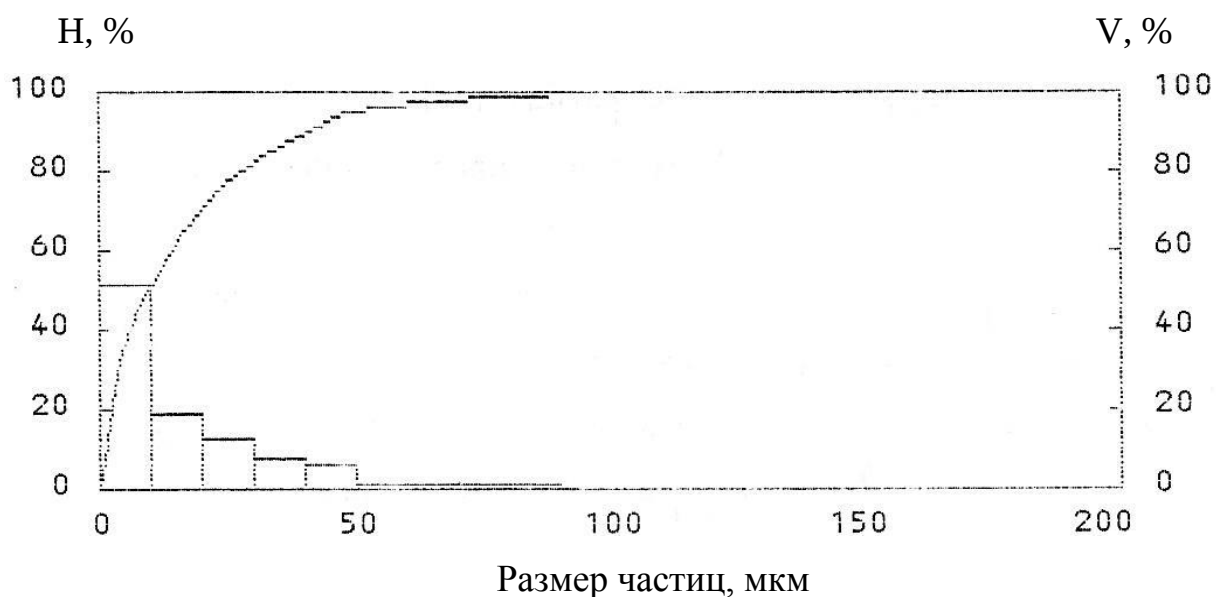


Рисунок 3.6. Распределение частиц золы-уноса по размерам и интегральная кривая по данным лазерного гранулометрического анализа

На рисунке 3.6 обозначено: H, % - объемная доля частиц данной фракции; V, % - объемная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала (интегральная кривая).

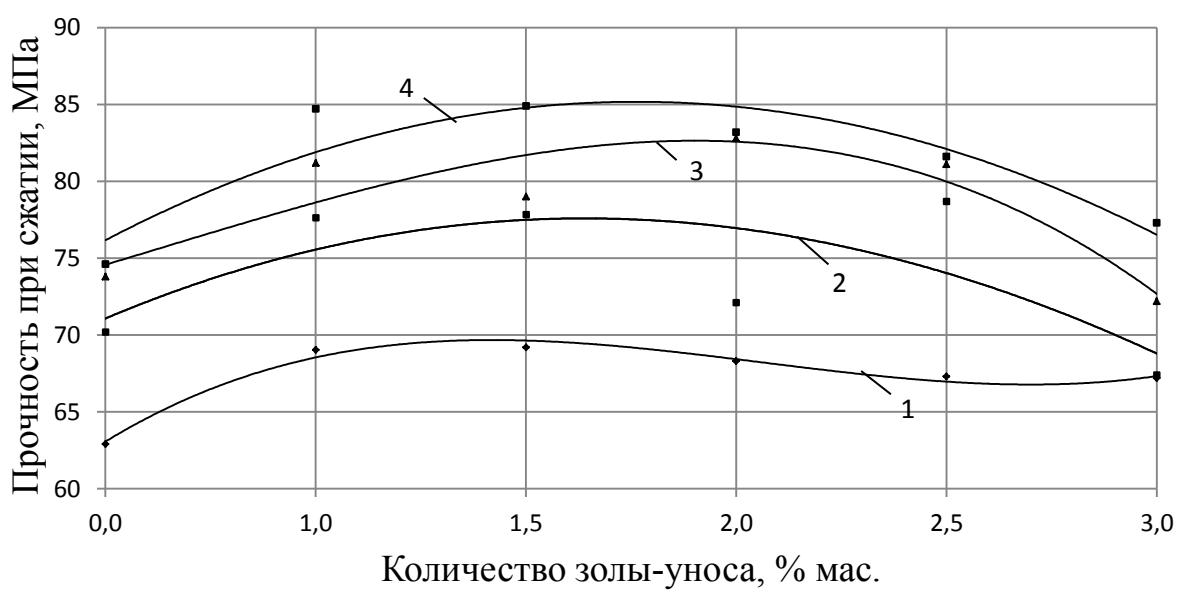


Рис. 3.7. Зависимость прочности цементного камня от количества золы-уноса.

1 – цементный камень в возрасте 3 суток; 2 – цементный камень в возрасте 7 суток; 3 – цементный камень в возрасте 14 суток; 4 – цементный камень в возрасте 28 суток.

Результаты лазерного гранулометрического анализа
зола-уноса EFA- Füller® KM/C

Верхняя граница интервала, мкм	Объемная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, V, %	Объемная доля частиц данной фракции, H, %	Площадь поверхности для частиц с размерами менее верхней границы интервала, S, %	Линейная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, P, %
1,0	7,7	7,7	48,0	82,0
1,5	11,7	4,0	58,0	88,8
2,0	16,7	5,0	66,9	93,1
3,0	25,6	8,9	77,9	96,9
4,0	32,2	6,6	83,8	98,4
6,0	39,8	7,6	88,6	99,2
8,0	46,0	6,2	91,3	99,5
12,0	55,6	9,6	94,3	99,8
16,0	63,5	7,9	96,1	99,9
24,0	76,0	2,5	98,0	100,0
32,0	84,1	8,1	98,9	100,0
48,0	95,4	11,3	99,8	100,0
64,0	97,0	1,6	99,9	100,0
96,0	99,5	2,5	100,0	100,0
128,0	100,0	0,5	100,0	100,0
192,0	100,0	0,0	100,0	100,0
Среднее значение, мкм	9,7		1,1	0,6

По результатам лазерного гранулометрического анализа золы-уноса (рис. 3.6 и табл. 3.5), среднеобъемный размер зерен составляет 9,7 мкм. Удельная поверхность порошка составляет 742 м²/кг.

Таблица 3.6

Уравнения и достоверность аппроксимации. Зависимость прочности цементных образцов от количества добавки золы-уноса.

№ кривой на рис. 3.7	Уравнение аппроксимации	Достоверность аппроксимации
1	$y = 0,3445x^3 - 4,2575x^2 + 15,841x + 51,127$	0,9777
2	$y = 0,0132x^3 - 1,3542x^2 + 8,454x + 63,953$	0,5293
3	$y = -0,2083x^3 + 0,7679x^2 + 3,2048x + 70,8$	0,8296
4	$y = -1,4129x^2 + 9,9609x + 67,612$	0,8416

При введении в высокодисперсный цемент добавки золы-уноса, основными фазами которой являются муллит и стекло, имеющей среднеобъемный размер зерен 9,7 мкм и среднеповерхностный размер 1,8 мкм, оптимальное количество добавки составляет 1,5 % мас. При этом прочность цементного камня возрастает на 13 %.

3.2.3 Влияние количества добавки известняковой муки на механическую прочность цементного камня.

По результатам рентгенографического анализа количество карбоната кальция составило 97 % мас. Вертикальными линиями отмечено положение пиков кальцита CaCO₃. Есть не отнесённые пики малой интенсивности, но это не Ca(OH)₂. По результатам лазерного гранулометрического анализа известняковой муки, среднеобъемный размер зерен составил 7,5 мкм. Удельная поверхность порошка составляет 856 м²/кг.

Результаты лазерного гранулометрического анализа известняковой муки представлены на рис. 3.9 и в табл. 3.7.

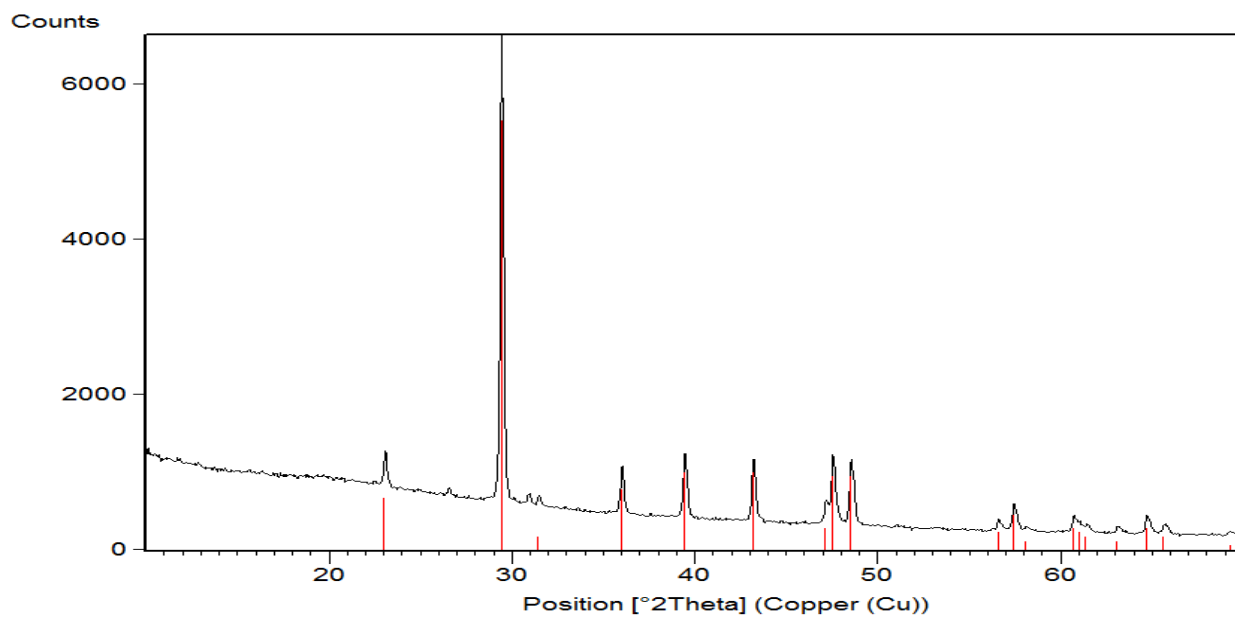


Рис. 3.8. Рентгеновская дифрактограмма известняковой муки

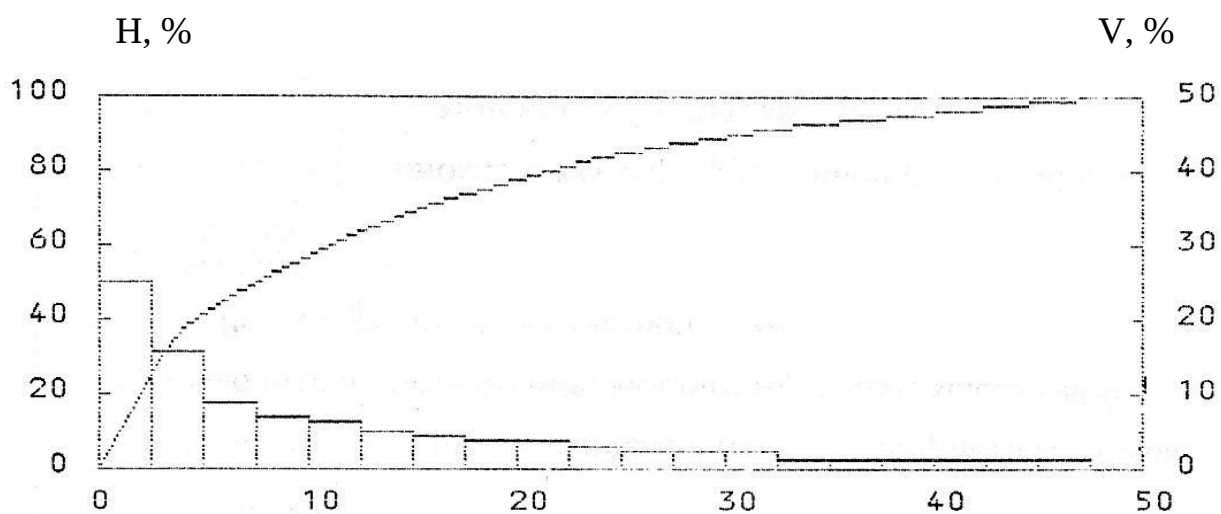


Рис. 3.9. Распределение частиц известняковой муки по размерам и интегральная кривая по данным лазерного гранулометрического анализа

На рисунке 3.9 обозначено: H, % - объемная доля частиц данной фракции; V, % - объемная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала (интегральная кривая).

Результаты лазерного гранулометрического анализа известняковой муки

Верхняя граница интервала, мкм	Объемная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, V, %	Объемная доля частиц данной фракции, Н, %	Площадь поверхности для частиц с размерами менее верхней границы интервала, S, %	Линейная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, Р, %
1,0	10,2	10,2	53,0	84,3
1,5	14,9	4,7	62,7	90,6
2,0	20,4	5,5	70,9	94,3
3,0	30,1	9,7	81,0	97,5
4,0	37,0	6,9	86,1	98,6
6,0	45,2	8,2	90,3	99,3
8,0	51,6	6,4	92,7	99,6
12,0	62,3	10,7	95,5	99,8
16,0	70,8	8,5	97,1	99,9
24,0	83,5	12,7	98,7	100,0
32,0	91,3	7,8	99,4	100,0
48,0	100,0	8,7	100,0	100,0
64,0	100,0	0,0	100,0	100,0
96,0	100,0	0,0	100,0	100,0
128,0	100,0	0,0	100,0	100,0
192,0	100,0	0,0	100,0	100,0
Среднее значение, мкм	7,5		0,9	0,6

Величины, характеризующие дисперсность минеральных наполнителей по результатам лазерного гранулометрического анализа приведены в табл. 3.9.

Значение прочности цементного камня при введении различного количества добавки известняковой муки от массы цемента приведены в таблице 3.10.

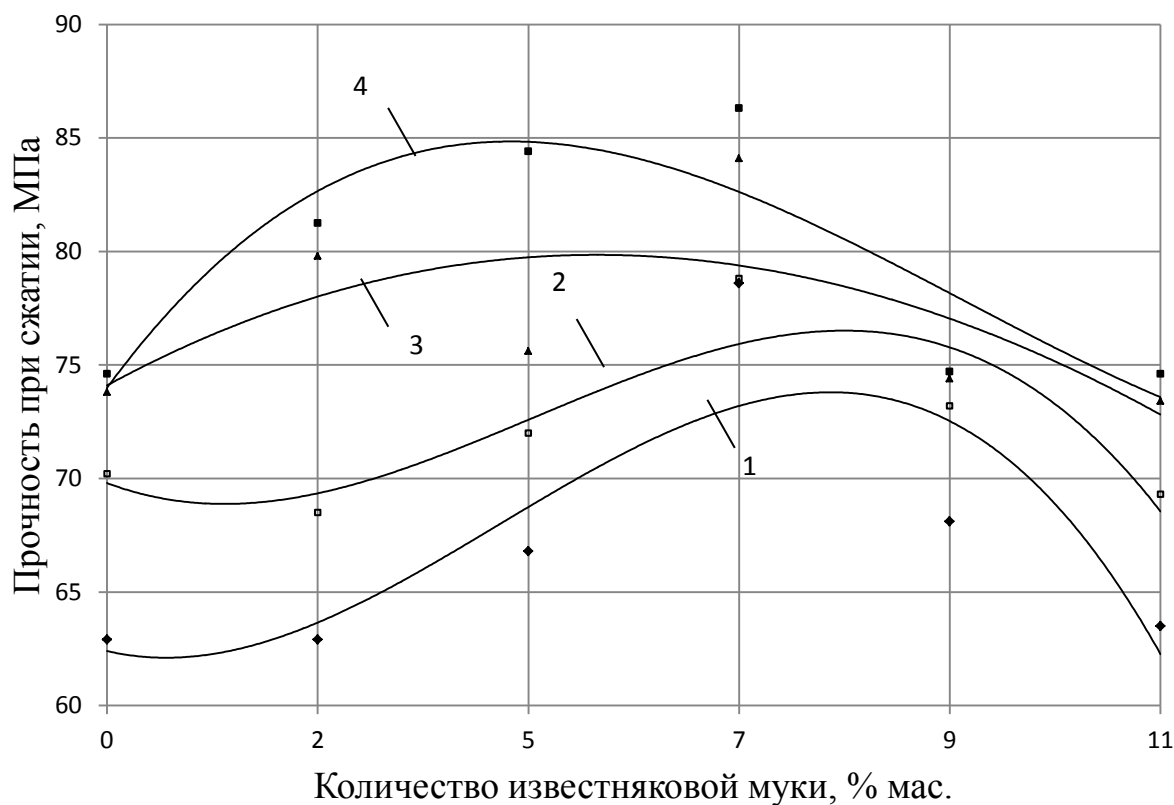


Рис. 3.10. Зависимость прочности цементного камня от количества известняковой муки

1 — цементный камень в возрасте 3 суток; 2 — цементный камень в возрасте 7 суток; 3 — цементный камень в возрасте 14 суток; 4 — цементный камень в возрасте 28 суток

При введении в высокодисперсный цемент добавки известняковой муки, основной фазой которой является кальцит, имеющей среднеобъемный размер зерен 7,5 мкм и среднеповерхностный размер 0,9 мкм, оптимальное количество добавки составляет 7 % мас. При этом прочность цементного камня возрастает на 15 %.

Уравнения и достоверность аппроксимации. Зависимость прочности цементных образцов от количества добавки известняковой муки.

№ кривой на рис. 3.10	Уравнение аппроксимации	Достоверность аппроксимации
1	$y = -0,7463x^3 + 6,3968x^2 - 12,714x + 69,467$	0,6974
2	$y = -0,5981x^3 + 5,4341x^2 - 12,568x + 77,533$	0,7632
3	$y = 0,0167x^3 - 1,1929x^2 + 7,3762x + 67,9$	0,4447
4	$y = 0,3542x^3 - 5,375x^2 + 22,314x + 56,7$	0,798

3.3 Обсуждение результатов по влиянию дисперсных минеральных добавок на прочность цементного камня

Обобщенные данные по дисперсности минеральных добавок и их влияние на прочность цементного камня приведены в табл. 3.9 и 3.10.

Таблица 3.9

Результаты гранулометрического исследования дисперсности добавок

Характеристики дисперсности		Микрокремнезем	Зола-унос EFA-Füller	Известняковая мука
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$		13 590	19 260	23 110
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$		5 230	7 420	8560
Среднеобъемный размер зерен, мкм		7,5	9,7	7,5
Среднеповерхностный размер зерен, мкм		2,9	1,1	0,9
Объемная доля частиц (%) с размером, мкм	< 4	24,3	32,2	37,0
	4-12	48,0	23,4	25,3
	> 12	27,7	44,4	37,7
Доля поверхности занимаемой частицами (%) с размерами, мкм	< 4	62,9	83,8	86,1
	4-12	30,5	10,5	9,4
	> 12	6,6	5,7	4,5

Результаты определения механической прочности при сжатии цементного камня при введении количества добавки

Условия и продолжительность твердения в воде, сут.	Прочность на сжатие цементного камня, МПа					
	Количество микрокремнезема, % от массы цемента					
	0	1	1,5	2	2,5	3
3	62,9	63,2	63,4	60,9	66,83	65,7
7	70,2	65,2	69,3	68,5	72,8	72,2
14	73,8	71,3	74,1	71	74,3	71,8
28	74,6	75,6	76,9	71,3	75,2	72,6
Количество золы-уноса, % от массы цемента						
	0	1	1,5	2	2,5	3
3	62,9	69,0	69,2	68,3	67,3	67,2
7	70,2	77,6	77,8	72,1	78,7	67,4
14	73,8	81,2	79	82,8	81,1	72,2
28	74,6	84,7	84,9	83,2	81,6	77,3
Количество известняковой муки, % от массы цемента						
	0	2	5	7	9	11
3	62,9	62,9	66,8	78,6	68,1	63,5
7	70,2	68,5	72	78,8	73,2	69,3
14	73,8	79,8	75,6	84,1	74,4	73,4
28	74,6	81,25	84,4	86,3	74,7	74,6

Взаимодействие частиц дисперсных минеральных добавок с формирующимся цементным камнем происходит на поверхности, по которой они соприкасаются. При этом, важное значение имеет тип химической связи в веществах, образующих минеральную добавку и минералах цементного клинкера. В рассматриваемом случае эти связи являются преимущественно ионными и

ковалентными, т.е. по типу связи минералы цементного клинкера (прежде всего алит и белит) и добавок совместимы.

Кроме того, важными, по нашему мнению, являются энергетические характеристики добавки. К их числу можно отнести энтальпию образования соединений и их энтропию. Как правило, эти характеристики относят к одному молю вещества. Вследствие большого различия молярных масс соединений такие величины трудно сравнивать. Целесообразнее рассмотреть удельные характеристики, т.е. отнесенные не к одному молю вещества, а к единице его массы, например, грамму.

В табл. 3.11 приведены удельные термодинамические свойства основных соединений портландцементного клинкера ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), а также веществ, входящих в состав дисперсных минеральных добавок.

Из приведенных данных следует, что удельные термодинамические свойства соединений, входящих в состав добавок: SiO_2 (микрокремнезём), CaCO_3 (известняковая мука); $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (зола-унос); близки к соответствующим свойствам соединений, образующих основные клинкерные минералы ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2, 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Т.е. в данном случае следует ожидать хорошую энергетическую совместимость минеральных добавок и цементного камня.

Для добавки микрокремнезёма и золы-уноса при рассмотренной их дисперсности оптимальное содержание добавки составляет около 1% мас.

Отдельно следует рассмотреть добавку известняковой муки. Её действие весьма эффективно, при этом оптимальное содержание добавки составляет 7% мас., хотя она является мелкодисперсной ($S_{\text{уд}} = 856 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Воздействие добавок на механическую прочность цементного камня обусловлено рядом причин: они тормозят развитие микротрещин, могут являться подложками для кристаллизации образующихся гидратов.

В случае приложения внешней нагрузки происходит перераспределение напряжений между компонентами рассматриваемой системы, т.е. цементным камнем и материалом добавок.

Удельные термодинамические свойства веществ [1]

Содержание	Удельная энтальпия образований, кДж/г	Удельная энтропия, кДж/(г·К)
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-13,9	0,80
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-13,3	0,73
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит)	-15,1	0,73
SiO_2	-15,2	0,70
CaCO_3 (кальцит)	-12,1	0,70
CaO	-11,35	0,71
Al_2O_3	-16,42	0,50
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит)	-16,0	0,60

Сточки зрения перераспределения напряжений между компонентами композиционных материалов предпочтительней использовать наполнители, обладающие более высоким значением модуля упругости. Этому соответствует более высокое значение твердости вещества, то есть, целесообразно использование добавок, имеющих более высокое значение твердости (табл. 3.12). К числу таких добавок можно отнести золу-унос, основными структурными элементами которой являются кварц, муллит, стекло, а также микрокремнезём.

Кальцит, составляющий основу известняковой муки, имеет достаточно малую твердость – 3 по шкале Мооса. Т.е. в данном случае трудно ожидать эффективное микроармирование цементного камня, и действие добавки обусловлено другими причинами.

По-видимому, влияние CaCO_3 будет проявляться в наибольшей мере на контактной зоне системы.

Оптимальное содержание добавки известняковой муки будет определяться также ее воздействием на процесс гидратации цемента, формирование контактной зоны между частицами добавки и цементным камнем, т.е. протекание

процессов химического взаимодействия, а не микроармирования цементного камня. В рассматриваемом случае оптимальное содержание известняковой муки, обладающей высокой дисперсностью, составляет 7% мас.

Таблица 3.12

Данные по структуре и сравнительным свойствам веществ

Название	Химическая формула основного соединения	Кристаллическая система	Плотность г/см ³	Твердость по шкале Мооса
Кварц	SiO ₂	тригональная	2,5-2,8	7
Анортит	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	триклинная	2,7-2,76	6
Кальцит (известняк)	CaCO ₃	гексагональная	2,6-2,8	3
Стекло	-	-	2,5-2,6	4,5-6,5
Корунд	Al ₂ O ₃	тригональная	3,9-4,1	9
Муллит	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	ромбическая	3,2	7

Следует отметить, что скорость набора прочности во всех рассмотренных случаях примерно одинакова (табл. 3.13), то есть формирование структуры цементного камня происходит аналогично.

Исследованные минеральные дисперсные добавки при указанном выше их содержании в цементе практически не изменяют его водопотребность и сроки схватывания.

Добавка микрокремнезема в пределах от 1 до 3% существенного влияния на прочность цементного камня не оказывает.

При введении в высокодисперсный цемент добавки золы-уноса, оптимальное количество добавки составляет 1,5 % мас. При этом прочность цементного камня возрастает на 11 %.

Прочность (в % от 28суточной) образцов с добавками.

Продолжительность твердения, сут.	Содержание добавки, % мас.				
	1	1,5	2	2,5	3
Микрокремнезём					
3	83,7	82,4	85,4	88,8	90,5
7	86,4	90,1	96,0	98,8	99,4
14	94,4	96,4	99,6	98,8	98,9
28	100	100	100	100	100
Зола-унос					
3	81,5	81,5	82,1	82,5	86,9
7	91,6	91,6	86,7	96,4	86,9
14	95,9	93,1	99,5	99,4	87,1
28	100	100	100	100	100
	Известняковая мука				
	2	5	7	9	11
3	77,4	92,4	77,4	85,0	91,3
7	84,3	93,4	83,4	98,0	92,9
14	98,2	99,6	87,6	98,7	99,7
28	100	100	100	100	100

При введении в высокодисперсный цемент добавки известняковой муки оптимальное количество добавки составляет 7 % мас. При этом прочность цементного камня возрастает на 15 %.

3.4 Результаты комплексного термического анализа цементного камня

Результаты комплексного термического анализа образцов цементного камня содержащих оптимальное количество добавок, представлены на рис. 3.11-3.14 и в таблице 3.14.

Результаты комплексного термического анализа образцов цементного
камня с добавками

Добавка	1й эндоэффект		2й эндоэффект		3й эндоэффект		Общая потеря массы, %
	T° С	Потеря массы	T° С	Потеря массы	T° С	Потеря массы	
Без добавок	125	9,0	495	3,5	740	0,8	19,4
Микрокрем- незем 1,5 %	136	9,7	509	3,6	756	0,8	20,1
Зола-унос, 1,5 %	132	8,8	507	3,6	735	0,8	20,5
Известняко- вая мука, 7%	130	10,2	510	3,4	773	0,8	23,5

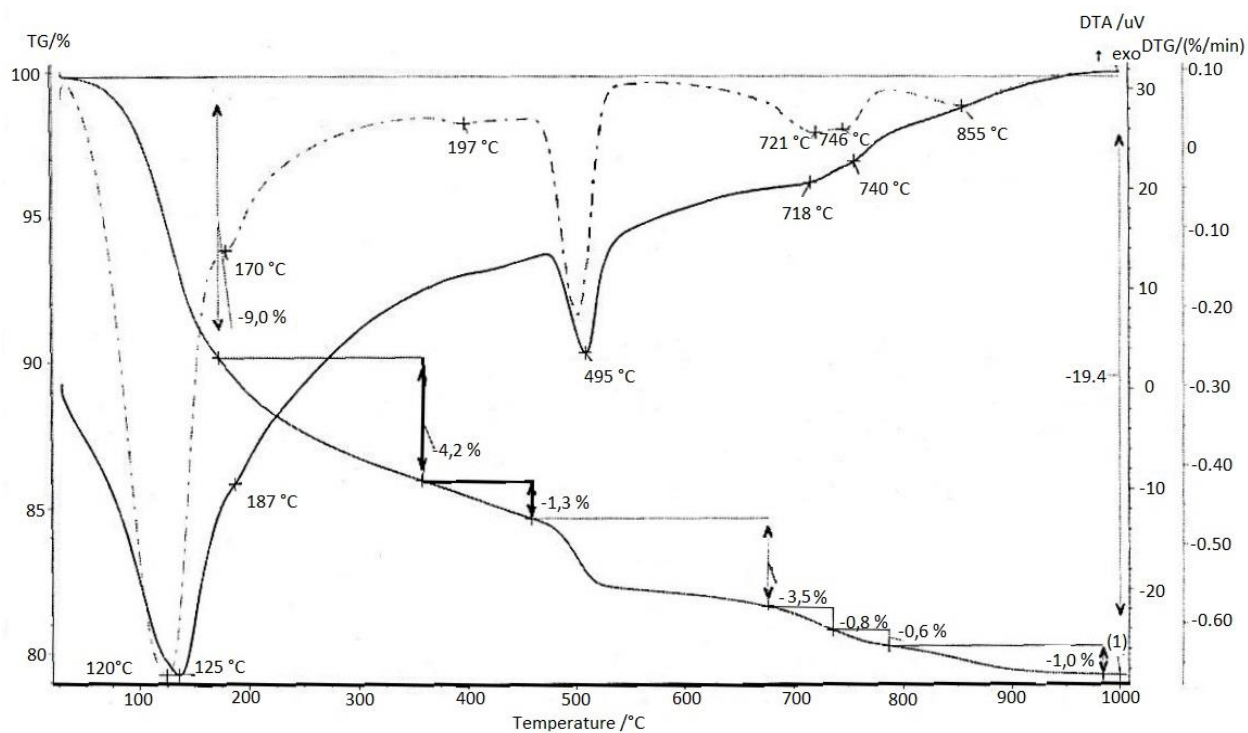


Рис. 3.11. Кривые комплексного термического анализа цементного камня, изготовленного на основе цемента без добавок. Срок твердения 28 суток.

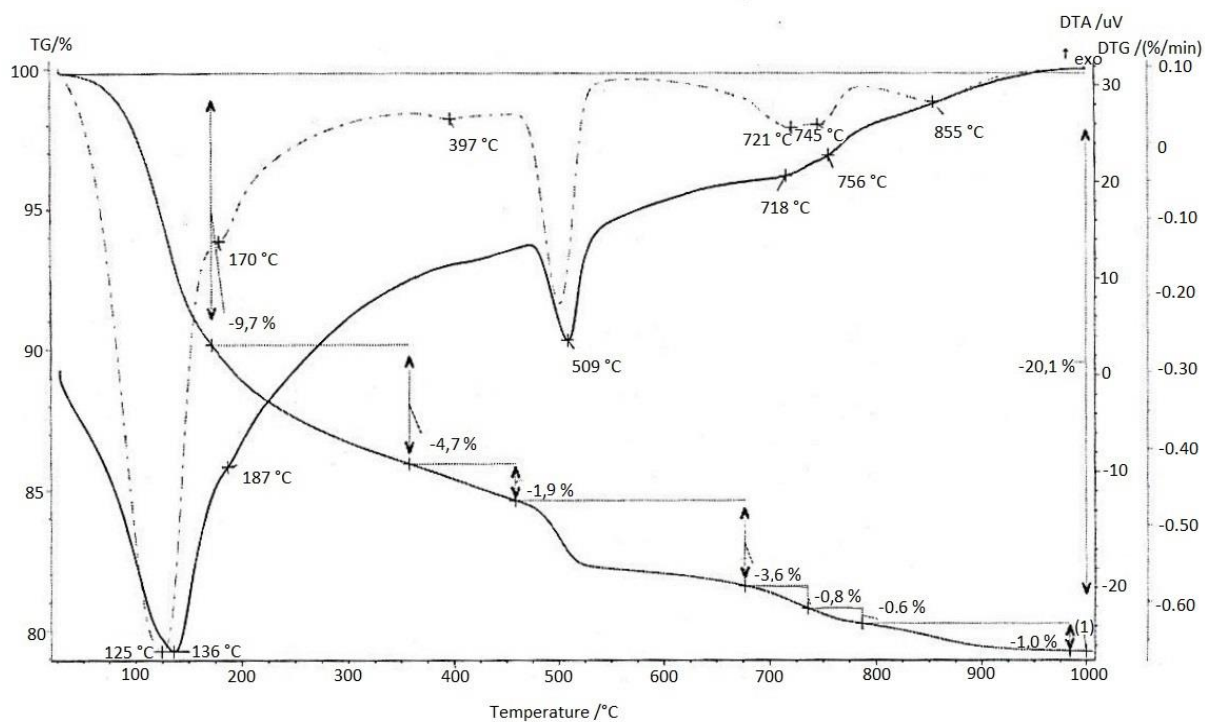


Рис. 3.12. Кривые комплексного термического анализа цементного камня с добавлением 1,5 % микрокремнезема. Срок твердения 28 суток.

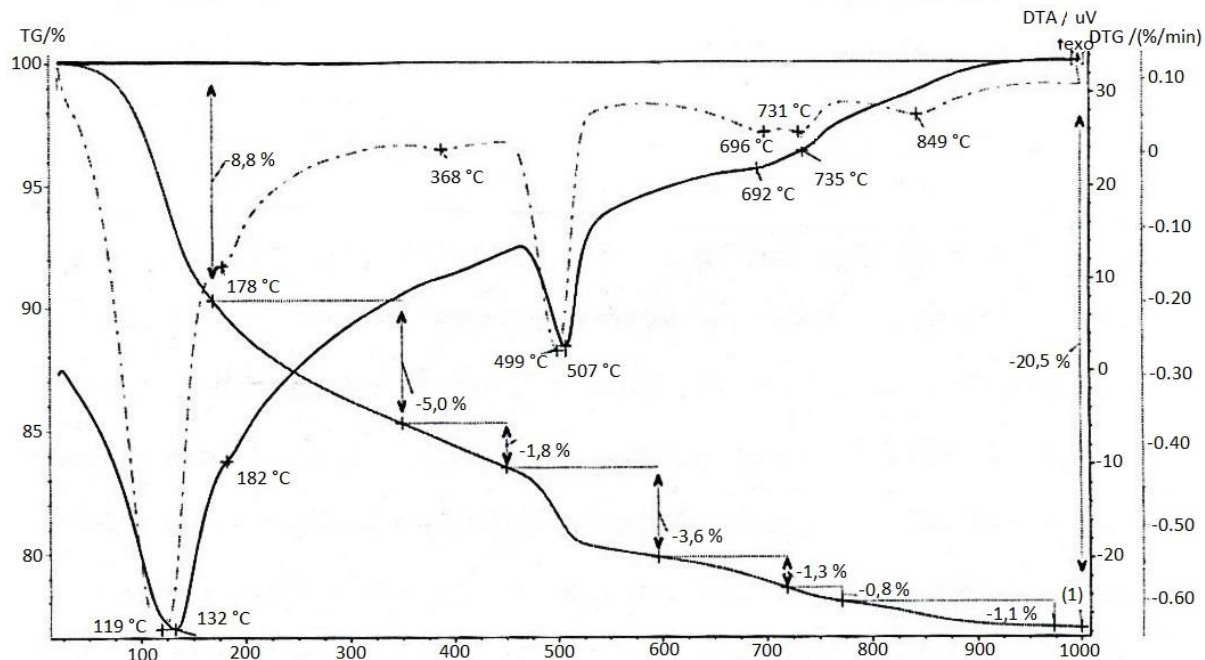


Рис. 3.13. Кривые комплексного термического анализа образцов цементного камня с добавлением 1,5 % золы-уноса.

Срок твердения 28 суток.

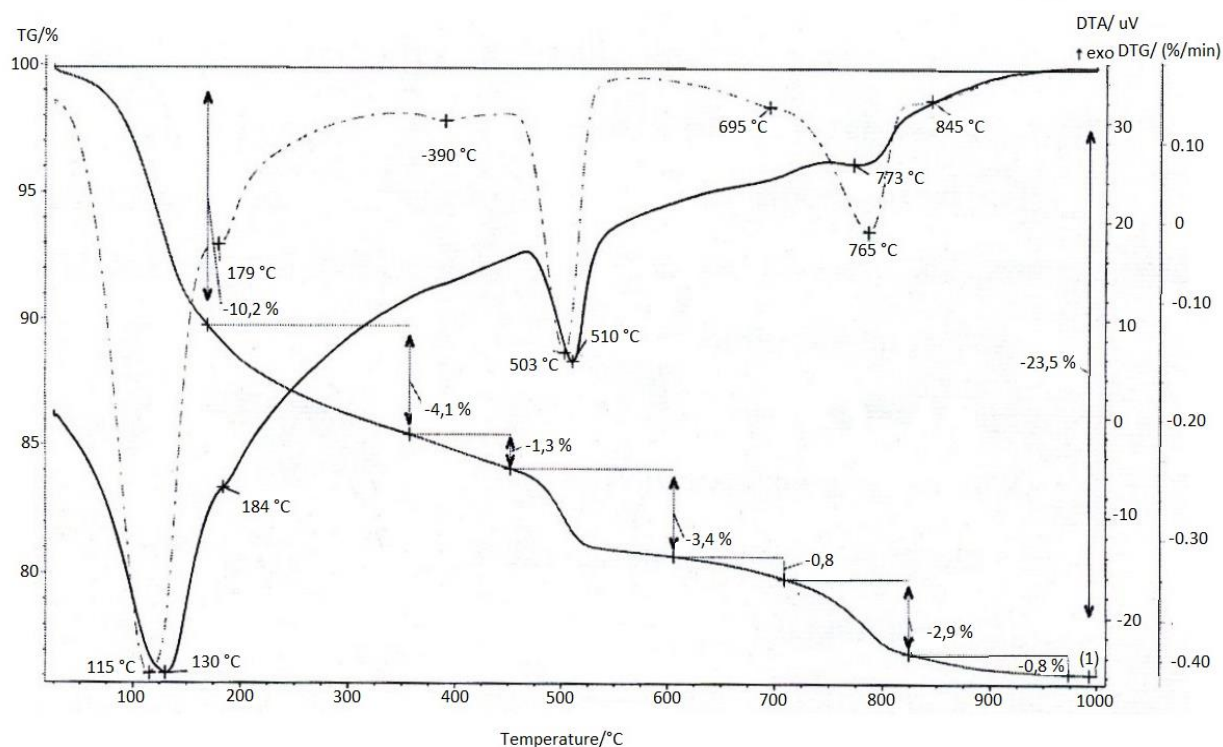


Рис. 3.13. Кривые комплексного термического анализа образцов цементного камня с добавлением 7 % мас. известняковой муки. Срок твердения 28 суток.

Эндоэффекты, по-видимому, соответствуют следующим процессам: при температуре 130 - 136 °С – разложению гидратных новообразований, при температуре 507 - 520 °С – разложению портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, возникшего в процессе гидратации цемента. При температуре около 750 - 780 °С и выше – разложению карбоната кальция CaCO_3 , как первичного (в составе известняковой муки), так и вторичного, возникшего, возможно, при взаимодействии CaO , выделившегося из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, с CO_2 в ходе измерений.

Полученные результаты показывают, что наибольшее упрочнение структуры проявляется при введении золы-уноса и известняковой муки. Более глубокая гидратация цемента проявляется при введении известняковой муки. Этому соответствует наибольшая потеря массы образцов в области первого эндоэффекта, соответствующая разложению гидратных новообразований.

В области второго эндоэффекта температура их и потеря массы близки между собой. Общая потеря массы является более высокой при введении известняковой муки, что обусловлено дополнительной потерей массы при разложении введенного в виде добавки карбоната кальция.

Выводы по главе 3

1. Оценка оптимального количества вводимых техногенных дисперсных минеральных добавок может быть произведена на основе представлений о плотнейшей упаковке сферических частиц и правил Полинга. При близком размере частиц цемента и добавки оно составляет 7-8 %. При повышении дисперсности добавки ее оптимальное количество снижается.

2. При использовании портландцемента высокой дисперсности ($S_{уд} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$) оптимальная добавка микрокремнезема значительного влияния на прочность цементного камня не оказывает.

3. При введении в портландцемент добавки золы-уноса, основными фазами которой является муллит и стекло, имеющей среднеобъемный размер зерен 9,7 мкм и среднеповерхностный размер 1,8 мкм, оптимальное количество добавки составляет 1,5 % мас. При этом прочность цементного камня возрастает на 13 %.

4. Оптимальное количество добавки известняковой муки, имеющей среднеобъемный размер частиц 7,5 мкм и среднеповерхностный размер 0,9 мкм, в высокодисперсный цемент равно 7 %. При этом прочность цементного камня при сжатии возрастает на 15 %.

5. При введении в портландцемент добавки микрокремнезема (1-3 % мас.), золы-уноса (1-3 % мас.) и известняковой муки (2-11 % мас.) скорость набора прочности цементного камня остается одинаковой.

4 Влияние минеральных добавок на свойства бетона, изготовленного с использованием высокодисперсного цемента

4.1 Расчет состава бетонной смеси.

Расчет состава мелкозернистой бетонной смеси для изготовления образцов проводился в соответствии с основными требованиями, предъявляемыми к строительным конструкциям в ФРГ.

Расчет количества исходных материалов необходимых для изготовления 1 м³ уплотненной мелкозернистой бетонной смеси.

Определение минимальных требований к конструкции.

Требования, которые предъявляются к строительной конструкции, определяют при помощи так называемых, классов экспозиции.

Таблица 4.1

Условия эксплуатации и вид воздействия на конструкцию

Классы экспозиции	XC4	XD3	XF4	XM1
Макс. В/Ц	0,60	0,45	0,5 ³⁾	0,56
Минимальный класс по прочности на сжатие	C 25/30	C 35/45 ²⁾	C 30/37	C 30/37 ²⁾
Минимальное содержание цемента, кг/м ³	280 (270) ¹⁾	320 (270) ¹⁾	320 (270) ^{1) 3)}	300 ⁶⁾ (270) ¹⁾
Минимальное содержание воздуха, %	-	-	4)	-
Заполнитель	-	-	MS ₁₈ ⁵⁾	⁷⁾

¹⁾ Значение в скобках = минимальное содержание цемента при расчете с применением добавок.

²⁾ При применении газобетона одним классом прочности меньше.

3) Расчет минимального количества и водопотребности цемента допустим только при использовании золы-уноса.

4) Среднее содержание воздуха в бетонной смеси непосредственно перед укладыванием должно составлять: для заполнителя с размером зерен от 8 мм $\geq 5,5\%$, 16 мм $\geq 4,5\%$, 32 мм $\geq 4,0\%$ и 63 мм $\geq 3,5\%$. Отдельные результаты могут превышать эти значения не более чем на 0,5 %.

5) Магнезиумсульфатостойкий заполнитель (Морозостойкость и стойкость к воздействию солей от таяния снегов) MS₁₈: Потеря массы в соответствие с DIN EN 1367-2 $\leq 18\%$.

6) Максимальное содержание цемента 360 кг/м³, однако, не для высокопрочного бетона.

7) Заполнитель в соответствие с DIN EN 12620 [125]. Зерна всех заполнителей должны иметь шершавую поверхность и округлую форму.

Так как конструкция в процессе эксплуатации подвергается не только механическим нагрузкам, но также и воздействиям окружающей среды, необходимо учитывать факторы, приведенные в таблице 4.2.

После сопоставления классов экспозиции выделяются необходимые для проектирования значения. При этом действует следующие правила:

- Самое маленькое значение В/Ц
- Наибольшее значение минимального класса прочности, предъявляемого к конструкции, $\min f_{ck}$
- Наименьшее количество цемента, необходимое для изготовления 1 м³ бетонной смеси

Условия эксплуатации бетонов и их воздействия на конструкцию

Класс экспозиции	Условия эксплуатации	Пример для применения класса экспозиции	Вид воздействия на конструкцию
XC4	Попеременная влажность и сухость	Внешние строительные конструкции с прямым воздействием осадков	Коррозия арматуры через карбонатизацию
XD3	Попеременная влажность и сухость	Конструкции мостов с частым воздействием на них воды; Покрытие проезжей части; Покрытие парковок с непосредственным воздействием на него автотранспорта. Изготовление только с дополнительным покрытием от трещин.	Коррозия арматуры через воздействие хлоридов (за исключением морской воды)
XF4	Высокое насыщение водой с содержанием солей оттаивания льда	Дорожные покрытия, подвергаемые обработке средствами для таяния льда. Преимущественно горизонтальные конструкции с обильной, подверженной опрыскиванию водой с содержанием средства для таяния льда	Коррозия бетона при воздействии циклов замораживания-оттаивания с применением средства для таяния льда и без него.
XM1	Истирание поверхности	Несущие или укрепляющие конструкции промышленных полов с воздействием на них автомобильных покрышек	Разрушение бетона при истирании поверхности.

На рис. 4.1 приведена схема использования бетонов в зависимости от условий эксплуатации

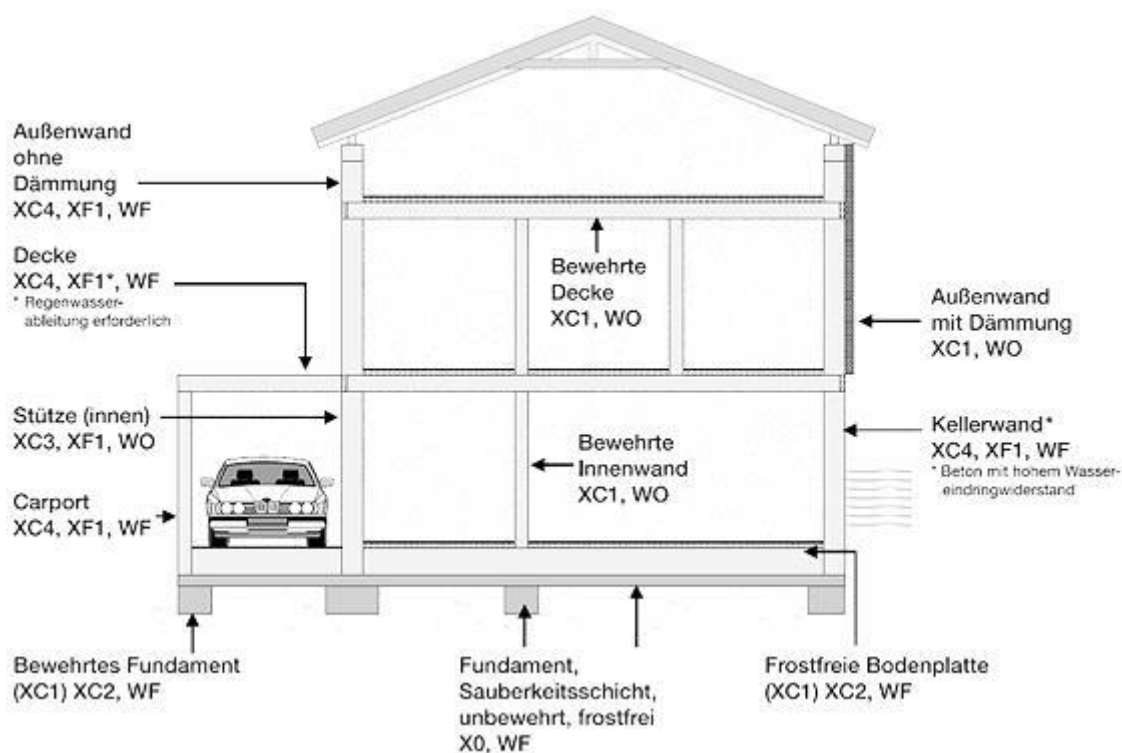


Рис. 4.1. Схемы использования бетонов в зависимости от условий эксплуатации

После сопоставления классов экспозиции выделяют необходимые для проектирования значения. При этом действует следующие правила:

- Самое маленькое значение В/Ц
- Наибольшее значение минимального класса прочности, предъявляемого к конструкции, $\min f_{ck}$
- Наименьшее количество цемента, необходимое для изготовления 1 м^3 бетонной смеси

При проектировании покрытия парковки дополнительно учитывается:

- Изготовление строительной конструкции покрытия парковки возможно только с дополнительной системой защиты поверхности (защитное покрытие от трещин) DIN EN 1045-1.

Кривая Вальца (рис. 4.2) изображает зависимость прочности бетона от В/Ц отношения.

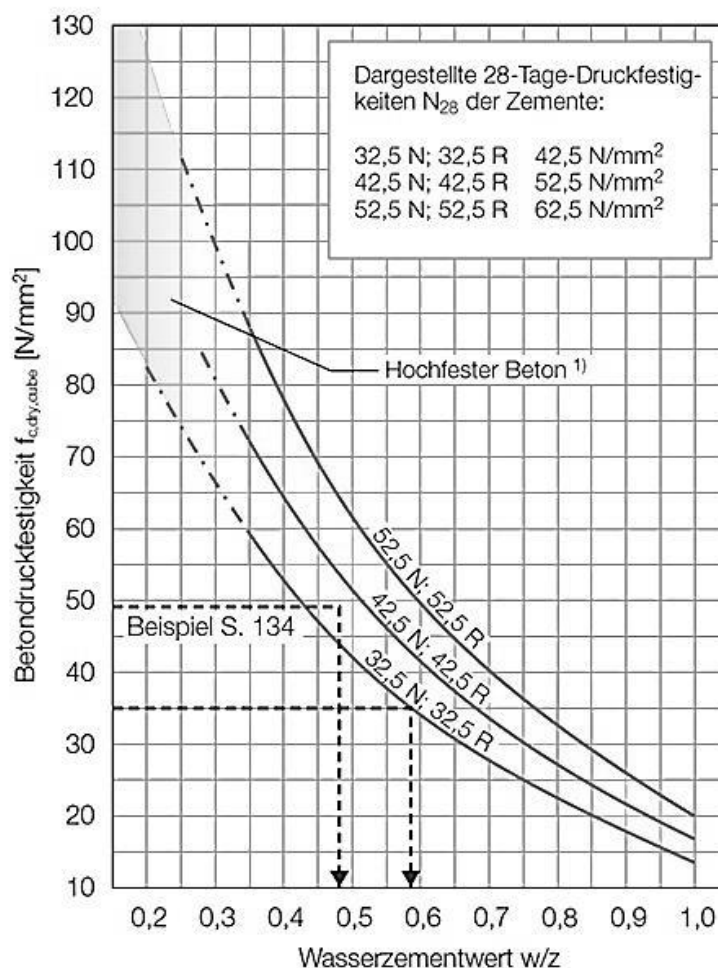


Рис. 4.2. Прочность бетона в зависимости от В/Ц и активности цемента

При помощи кривой Вальца можно определить, какое В/Ц отношение необходимо для получения бетона заданной прочности. При этом необходимо придерживаться, значения В/Ц отношения, заданного по классу экспозиции, оно остается неизменным не зависимо от этого.

Расчет состава бетонной смеси для 1 м³

1. Водоцементное отношение В/Ц:

Для бетона марки С35/45

- С учетом величины упреждения:

$$\begin{cases} f_{cm,cube} \geq f_{ck} + 8 \text{ Н/мм}^2 \\ f_{cm,cube} \geq 45 + 8 \text{ Н/мм}^2 \end{cases} = 53 \text{ Н/мм}^2$$

- С учетом способа хранения образцов:

$$\begin{cases} f_{c,cube} = 0,92 \cdot f_{c,dry,cube} \\ f_{c,dry,cube} \geq \frac{53}{0,92} = 57,6 \text{ Н/мм}^2 \end{cases}$$

- Выбранная прочность:

$$f_{c,dry,cube} = 58 \text{ Н/мм}^2$$

Водоцементное отношение определяется по кривой Вальца В/Ц = 0,57. С учетом того, что класс экспозиции допускает В/Ц $\geq 0,45$, то принимается В/Ц = 0,45.

2. Количество воды затворения

Для кривых рассева заполнителя из таблицы 4.3 и рисунка 4.3 следует:

$$\kappa = 3,27$$

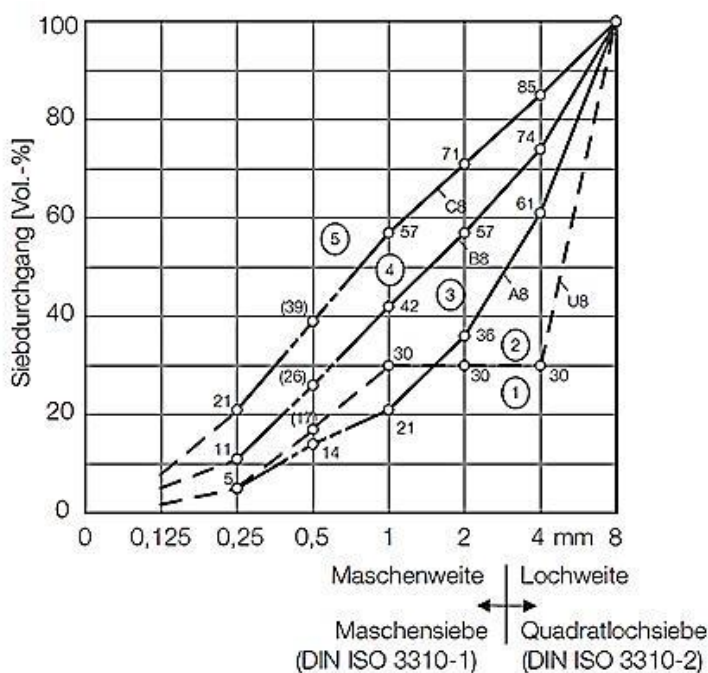


Рис.4.3. Кривая рассева заполнителя

Для $\kappa = 3,27$ и марки удобоукладываемости F1 из рисунка 4.4 следует, что количество воды, необходимой для затворения бетонной смеси $w = 170 \text{ кг/м}^3$

Таблица 4.3

Модуль крупности заполнителя

Кривая рассева	Модуль крупности
A8	3,63
B8	2,90
C8	2,27
U8	3,88

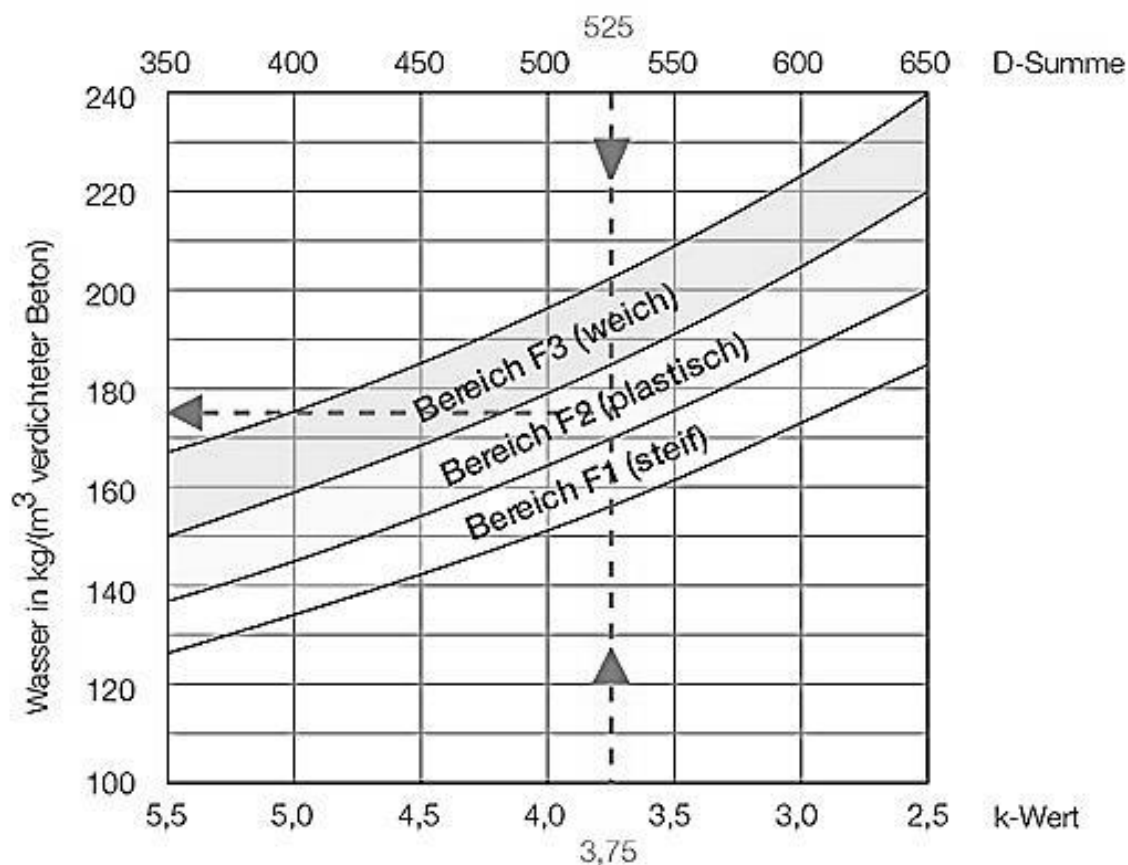


Рис. 4.4. Водопотребность цемента в зависимости от модуля крупности зерен и марки бетонной смеси по удобоукладываемости.

3. Количество цемента:

$$z = \frac{w}{w/z} = \frac{170}{0,45} = 378 \text{ кг/дм}^3$$

4. Количество заполнителя:

Количество заполнителя, с учетом 1,5 % воздушных пор ($15 \text{ дм}^3/\text{м}^3$), можно вычислить по формуле:

$$1000 = \frac{z}{\rho_z} + \frac{f}{\rho_f} + \frac{w}{\rho_w} + \frac{g}{\rho_g} + p, \quad [\text{дм}^3/\text{м}^3]$$

где z – количество цемента, $\text{кг}^3/\text{м}^3$;

f – количество добавки, $\text{кг}^3/\text{м}^3$;

w – количество воды, $\text{кг}^3/\text{м}^3$;

g – количество заполнителя, $\text{кг}^3/\text{м}^3$;

p – объем пор, $\text{дм}^3/\text{м}^3$;

ρ_z – плотность цемента, $\text{кг}^3/\text{дм}^3$;

ρ_f – плотность добавки, $\text{кг}^3/\text{дм}^3$;

ρ_w – плотность воды, $\text{кг}^3/\text{дм}^3$;

ρ_g – плотность заполнителя.

$$1000 = \frac{z}{3,1} + \frac{w}{1,0} + 2,65 + 15 \quad [\text{дм}^3/\text{м}^3]$$

$$g = \left(1000 - \frac{378}{3,05} - \frac{170}{1,0} - 15 \right) \times 2,65 = 1836,7 \text{ кг}/\text{дм}^3$$

Расчетный состав бетонной смеси для 1 м^3 бетона приведен в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Расчетный состав бетонной смеси для 1 м^3

Крупность зерен запол- нителя, мм	Содержание, %	Занимаемый объем, дм^3	Масса, кг
0-2	40	734,7	734,7
2-8	60	1102	1102
Итого:		1836,7	1836,7
Цемент			378
Вода			170
Масса бетонной смеси			2384

4.2 Свойства бетонной смеси

В табл. 4.5 приведены результаты испытания бетонных смесей. Испытания проводились в соответствии с нормативной документацией ФРГ.

Таблица 4.5

Результаты испытания бетонной смеси

№ п. п.	Наименование показателя	Значение
Бетонная смесь		
1	Класс консистенции	F1
2	Консистенция бетона	жесткая
3	Степень уплотнения, безразмерная величина	1, 29

4.3 Свойства мелкозернистого бетона

Результаты определения механической прочности бетона предоставлены в таблице 4.6 и на рис. 4.5.

Таблица 4.6

Зависимость прочности бетона, изготовленного на основе цемента с оптимальным количеством добавки

Продолжительность твердения, сут.	Бетон, изготовленный на основе цемента, с оптимальным количеством добавки			
	Без добавки	7 % известняковой муки	1,5 % зо- лы-уноса	1,5 % мик- ро- кремнезема
3	22,5	27,1	23,3	21,3
7	31,8	34,9	33,9	31,9
14	52,9	57,6	58,5	51,6
28	65,1	72,9	70,6	64,5

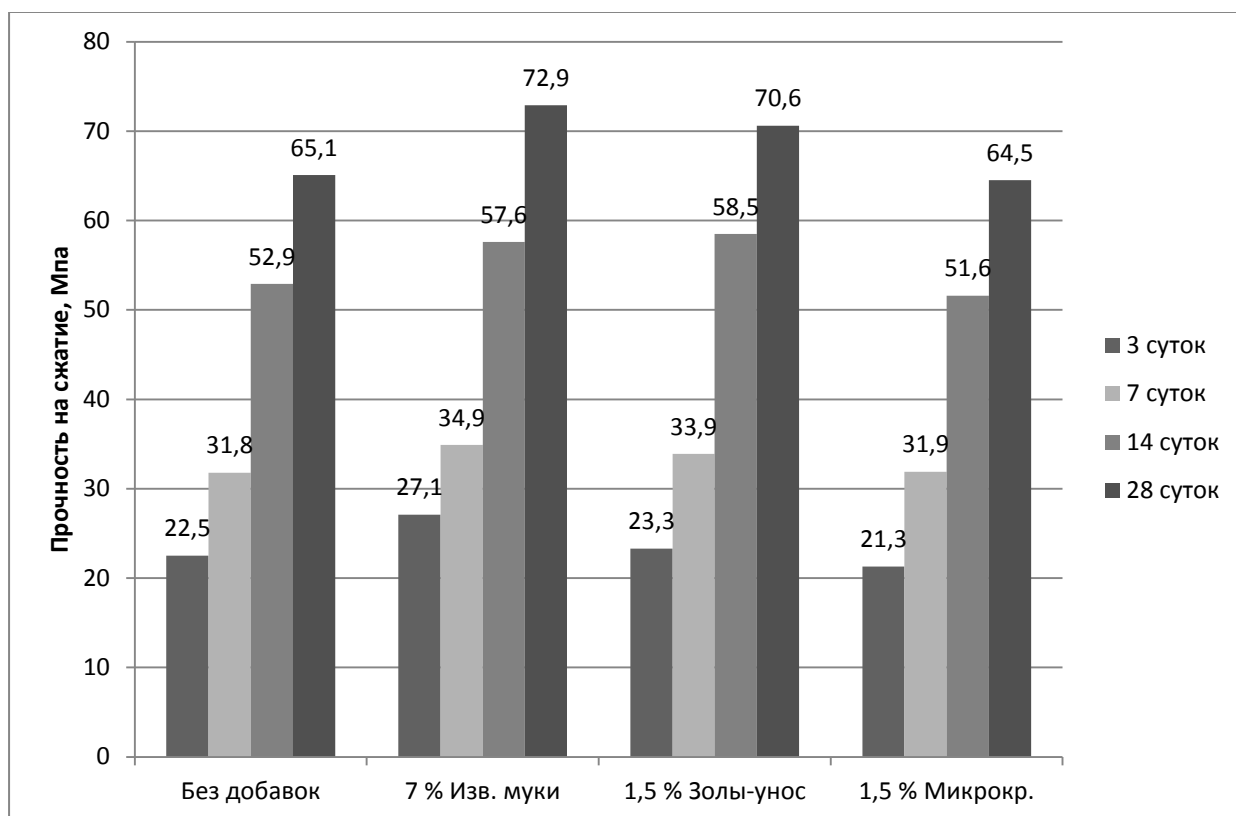


Рис. 4.5. Механическая прочность мелкозернистого бетона при сжатии, изготовленного на основе цемента с оптимальным количеством добавки

4.4 Исследование стойкости бетона с добавками к действию агрессивной среды

Для оценки коррозионной стойкости бетона, содержащего оптимальное количество исследованных добавок, испытаны образцы бетона с размерами $40 \times 40 \times 160$ мм в возрасте 14 и 28 суток. Они подверглись действию растворов азотной кислоты, как одного из наиболее агрессивных агентов. При действии HNO_3 на цементный камень будет происходить выщелачивание соединений кальция вследствие образования нитрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ хорошо растворимого в воде (табл. 4.7). Его растворимость выше, чем у хлорида и тем более сульфата и карбоната кальция.

Данные по коррозии в растворах азотной кислоты представляют также практическое значение в связи с воздействием азотнокислых солей на бетон

вводимых в почву минеральных удобрений, производстве азотсодержащих соединений и т.д. В литературе эти вопросы, к сожалению, рассмотрены слабо.

Таблица 4.7

Растворимость $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в воде, в г на 100г воды.

Температура, °С	0	10	20	25	30	40	60	100
Растворимость $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в воде, в г на 100г воды	102	114,6	128,8	138,1	149,4	189	359	363

Образцы мелкозернистого бетона без добавок, а также содержащие оптимальное количество добавок, в возрасте 28 суток выдерживались в течение 14 и 28 суток в воде и в растворах азотной кислоты, имевших концентрацию 1; 3; 5 и 10 % мас.

4.4.1 Результаты воздействия растворов азотной кислоты в течение 14 суток

Испытанию подверглись образцы мелкозернистого бетона, изготовленные как на использованном цементе СЕМ I 52,5 R как без добавок, так и с введением оптимального количества техногенных минеральных добавок: 1,5 % мас. золы-уноса, 1,5 % мас. микрокремнезема, 7% мас. известняковой муки. Испытывали цементные образцы после 28 суток твердения в воде. Результаты испытаний приведены в таблицах 4.8-4.10. Концентрация азотной кислоты составляла 1, 3, 5 и 10% масс.

После воздействия 1%-ного раствора азотной кислоты в течение 14 суток, несколько более высокую плотность имели образцы, содержащие добавки. После воздействия 10%-ного раствора кислоты плотность образцов заметно снижается вследствие выщелачивания из них соединений кальция. Наибольшее снижение плотности (на 4 %) наблюдается у образцов, не содержащих добавок (табл. 4.8).

Таблица 4.8

Плотность (кг/м³) образцов мелкозернистого бетона после выдержки в течение 14 суток в растворах азотной кислоты.

Вяжущее	Концентрация раствора, % мас.			
	1	3	5	10
СЕМ I 52,5 R	2330	2330	2320	2230
Цемент + 1,5 % мас. микрокремнезема	2350	2320	2300	2260
Цемент + 1,5 % мас. золы-уноса	2350	2330	2300	2290
Цемент + 7 % мас. известняковой муки	2350	2350	2310	2290

Таблица 4.9

Прочность при изгибе (МПа) образцов мелкозернистого бетона после выдержки в течение 14 суток в растворах азотной кислоты

Вяжущее	Концентрация раствора, % мас.			
	1	3	5	10
СЕМ I 52,5 R	9,60	8,93	9,54	8,53
Цемент + 1,5 % мас. микрокремнезема	11,65	10,29	10,58	9,09
Цемент + 1,5 % мас. золы-унос	10,13	10,13	10,21	9,30
Цемент + 7 % мас. известняковой муки	9,25	10,00	10,24	8,84

Прочность при изгибе практически во всех случаях выше у образцов, содержащих добавки. По мере повышения концентрации раствора азотной кислоты, прочность образцов после воздействия в течение 14 суток остается практически неизменной, до концентрации 10%. При этой концентрации раствора, значения прочности образцов, изготовленных на цементе без добавок, снижается на 11 %, по сравнению с концентрацией раствора 1-5 %.

Прочность при сжатии (МПа) образцов мелкозернистого бетона после выдержки в течение 14 суток в растворах азотной кислоты

Вяжущее	Концентрация раствора, % мас.			
	1	3	5	10
CEM I 52,5 R	61,9	62,4	63,5	55,0
Цемент + 1,5 % мас. микрокремнезема	64,5	62,4	60,0	55,5
Цемент + 1,5 % мас. золы-унос	61,5	64,8	56,5	60,9
Цемент + 7 % мас. известняковой муки	61,9	62,9	64,2	57,6

При действии растворов с концентрацией 10 % снижение прочности меньше в случае введения добавок золы-уноса и известняковой муки (табл. 4.9). Прочность при сжатии образцов после 14 суток воздействия растворов азотной кислоты в большинстве случаев выше, у образцов, содержащих добавки. При увеличении концентрации раствора азотной кислоты до 10 % мас. прочность образцов при сжатии уменьшается.

Такое снижение прочности составляет по сравнению с действием 1%-ного раствора: у образцов без добавок – 11%, у образцов с добавкой микрокремнезема – 14%. Значительно меньше оно у образцов с введением известняковой муки (7%) и особенно золы-уноса (1%).

После 14 суток воздействия 10%-ного раствора азотной кислоты прочность при сжатии у образцов, содержащих добавки, превышает прочность у образцов без добавок. Это превышение составляет: при введении 1,5% мас. микрокремнезема – 1%, 7% мас. известняковой муки – 5%; 1,5% мас. золы-уноса – 10,7 %.

Таким образом, введение рассмотренных добавок повышает стойкость мелкозернистого бетона к действию в течение 14 суток 1-10%-ных растворов азотной кислоты.

4.4.2 Результаты воздействия растворов азотной кислоты в течение 28 суток

Плотность образцов, их прочность при изгибе и сжатии приведены в таблицах 4.11 - 4.14. Изменение свойств образцов, подвергнутых воздействию азотной кислоты, относительно свойств образцов, выдержанных такое же время в воде, представлено в таблицах 4.18 - 4.20 и на рис. 4.6 - 4.8. В табл. 4.21 приведено сопоставление значений механической прочности исследованных образцов.

Таблица 4.11

Изменение свойств бетона на основе цемента СЕМІ 52,5 R (ft) после выдержки в растворе азотной кислоты в течение 28 суток

Свойства	Концентрация раствора, % мас.				
	0	1	3	5	10
Плотность, кг/м ³	2370	2300	2290	2290	2200
Прочность при изгибе, МПа	9,3	10,11	9,71	9,67	6,88
Прочность при сжатии, МПа	72,4	73,5	69,6	62,6	40,2

Таблица 4.12

Изменение свойств бетона на основе цемента СЕМІ 52,5 R (ft) с добавлением 7% известняковой муки после выдержки в растворе азотной кислоты в течение 28 суток

Свойства	Концентрация раствора, % мас.				
	0	1	3	5	10
Плотность, кг/м ³	2350	2200	2300	2270	2210
Прочность при изгибе, МПа	9,25	10,01	9,72	9,36	6,52
Прочность при сжатии, МПа	73,7	77,5	66,8	58,8	34,0

Таблица 4.13

Изменение свойств бетона (на основе цемента СЕМІ 52,5 R (ft) с добавлением 1,5 % золы-уноса) после выдержки в растворе азотной кислоты в течение 28 суток

Свойства	Концентрация раствора, % мас.				
	0	1	3	5	10
Плотность, кг/м ³	2360	2360	2310	2300	2240
Прочность при изгибе, МПа	9,36	10,09	10,1	9,61	6,5
Прочность при сжатии, МПа	70,6	80,6	68,8	59,5	36,4

Таблица 4.14

Изменение свойств бетона на основе цемента СЕМІ 52,5 R (ft) с добавлением 1,5 % микрокремнезема после выдержки в растворе азотной кислоты в течение 28 суток

Свойства	Концентрация раствора, % мас.				
	0	1	3	5	10
Плотность, кг/м ³	2320	2330	2270	2170	2210
Прочность при изгибе, МПа	8,96	11,16	9,92	10,08	7,49
Прочность при сжатии, МПа	60,7	81,5	70,7	55,4	37,7

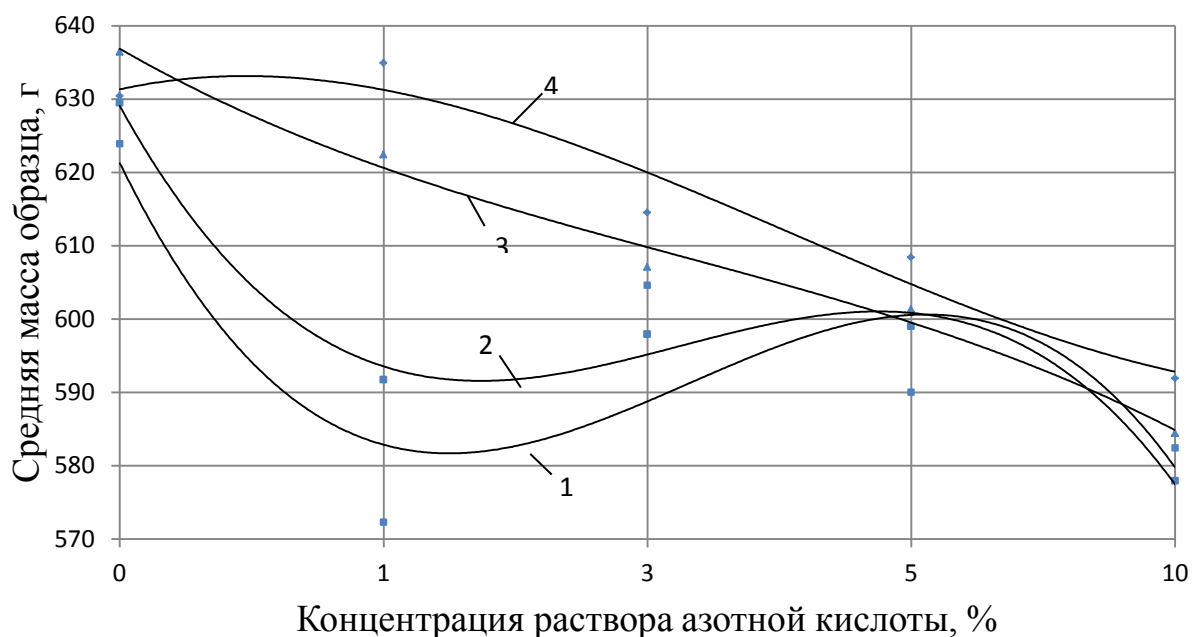


Рис. 4.6. Изменение средней массы образцов мелкозернистого бетона после выдержки в течение 28 суток в растворе азотной кислоты

1 – бетон, изготовленный на основе цемента с добавлением 7 % известняковой муки; 2 – бетон, изготовленный на основе цемента с добавлением 1,5 % микроркремнезема; 3 – бетон, изготовленный на основе цемента с добавлением 1,5 % - золы-уноса; 4 – бетон, изготовленный на основе цемента без добавок.

Таблица 4.15

Уравнения и достоверность аппроксимации

№ кривой на рис. 4.6	Уравнение аппроксимации	Достоверность аппроксимации
1	$y = -6,4083x^3 + 60,611x^2 - 175,38x + 742,44$	0,7002
2	$y = -5,5167x^3 + 51,671x^2 - 151,91x + 734,8$	0,9898
3	$y = -0,8167x^3 + 7,6143x^2 - 33,369x + 663,42$	0,9911
4	$y = 1,2083x^3 - 12,854x^2 + 30,038x + 612,92$	0,9516

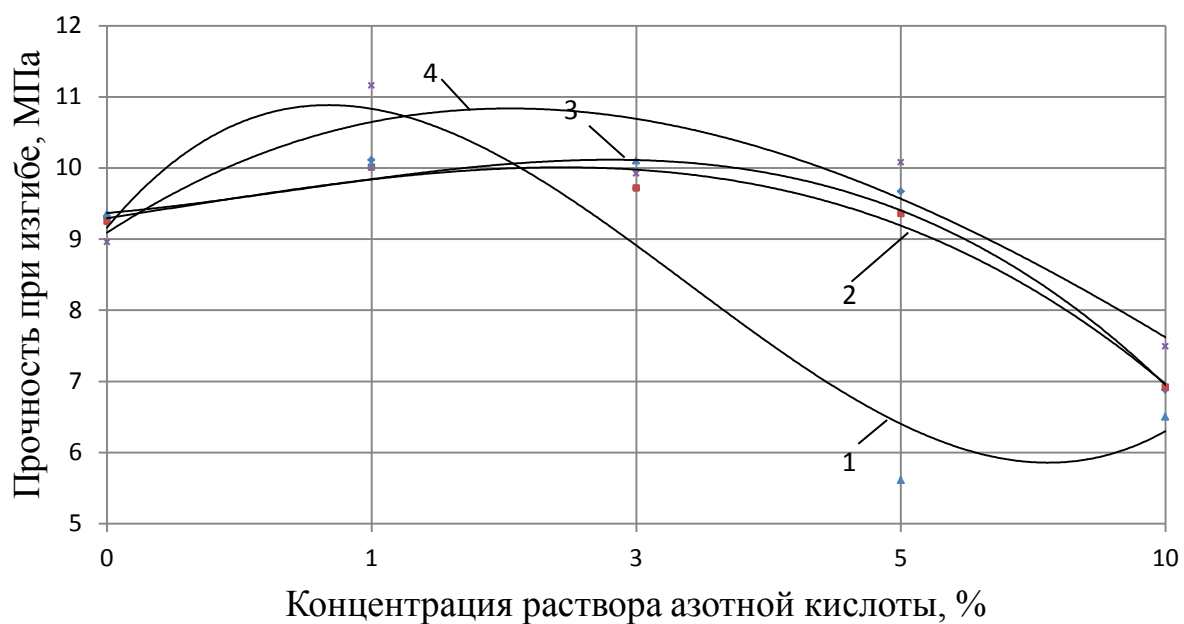


Рис. 4.7. Изменение прочности при изгибе образцов мелкозернистого бетона после выдержки в течение 28 суток в растворе азотной кислоты

1 – бетон, изготовленный на основе цемента с добавлением 1,5 % - золы-уноса; 2 – бетон, изготовленный на основе цемента с добавлением 7 % известняковой муки; 3 – бетон, изготовленный на основе цемента с добавлением без добавок; 4 – бетон, изготовленный на основе цемента 1,5 % микрокремнезема.

Таблица 4.16

Уравнения и достоверность аппроксимации

№ кривой на рис. 4.7	Уравнение аппроксимации	Достоверность аппроксимации
1	$y = 0,5x^3 - 4,795x^2 + 12,555x + 0,902$	0,8464
2	$y = -0,0858x^3 + 0,3104x^2 + 0,2162x + 8,852$	0,9789
3	$y = -0,1283x^3 + 0,6664x^2 - 0,6252x + 9,454$	0,9532
4	$y = 0,0575x^3 - 1,1018x^2 + 4,4607x + 5,672$	0,848



Рис. 4.8. Изменение прочности при сжатии образцов мелкозернистого бетона после выдержки в течение 28 суток в растворе азотной кислоты

1 –бетон, изготовленный на основе цемента без добавок; 2 – бетон, изготовленный на основе цемента с добавлением 7 % известняковой муки; 3 – бетон, изготовленный на основе цемента с добавлением 1,5 % - золы-уноса; 4 – бетон, изготовленный на основе цемента с добавлением 1,5 % микрокремнезема.

Таблица 4.17

Уравнения и достоверность аппроксимации

№ кривой на рис. 4.8	Уравнение аппроксимации	Достоверность аппроксимации
1	$y = -0,8667x^3 + 4,2214x^2 - 6,5119x + 75,76$	0,9962
2	$y = -0,1583x^3 - 2,7821x^2 + 11,776x + 64,84$	0,9918
3	$y = 0,6667x^3 - 10,55x^2 + 34,083x + 46,98$	0,979
4	$y = 2,4333x^3 - 27,721x^2 + 85,145x + 1,2$	0,9918

Таблица 4.18

Изменение массы образцов бетона (% по отношению к выдержке в воде)
после выдержки образцов в растворах азотной кислоты.

Добавка к цемен- ту	Концентрация раствора, % мас.			
	1	3	5	10
Без добавок	-0,7	-2,5	-3,5	-6,1
7 % мас. извест- няковой муки	-8,3	-3,1	-5,4	-6,7
1,5 % мас. золы- уноса	-2,3	-4,6	-5,5	-8,2
1,5 % мас. мик- рокремнезёма	-6,0	-5,0	-4,8	-8,2

Действие растворов азотной кислоты приводит к уменьшению массы образцов по сравнению с действием воды. Это изменение увеличивается по мере повышения концентрации раствора кислоты (таблица 4.18).

Таблица 4.19

Изменение прочности при изгибе образцов бетона (% по отношению к выдержке в воде) после выдержки образцов в растворах азотной кислоты.

Добавка к цемен- ту	Концентрация раствора, % мас.			
	1	3	5	10
Без добавок	+8,7	+4,4	+4,0	-26,0
7% мас. извест- няковой муки	+8,2	+5,1	+1,2	-25,2
1,5 % мас. Золы- уноса	+7,8	+7,9	+2,6	-30,6
1,5 % мас. мик- рокремнезёма	+24,6	+10,7	+12,5	-37,9

Таблица 4.20

Изменение прочности при сжатии (% по отношению к выдержке в воде)
после выдержки образцов в растворах азотной кислоты.

Добавка к цемен- ту	Концентрация раствора, % мас.			
	1	3	5	10
Без добавок	+1,5	-3,9	-13,5	-44,5
7% мас. извест- няковой муки	+5,7	-8,9	-19,8	-53,6
1,5 % мас. золы- уноса	+14,1	-2,5	-15,7	-48,4
1,5 % мас. мик- рокремнезёма	+34,3	+16,5	-8,7	-37,9

Изменение прочности имеет иной характер. При концентрации растворов кислоты от 1 до 5 % прочность при изгибе возрастает по сравнению с образцами, выдержанными в воде.

Таблица 4.21

Прочность при изгибе и сжатии образцов бетона после воздействия рас-
твора азотной кислоты в течение 28 суток

Добавки	Прочность при изгибе, МПа					Прочность при сжатии МПа				
	Концентрация кислоты, % мас.					Концентрация кисло- ты, % мас.				
	0	1	3	5	10	0	1	3	5	10
Без добавок	9,3	10,11	9,71	9,67	6,88	72,4	73,5	69,6	62,6	40,2
Известняковая мука, 7% мас.	9,25	10,01	9,72	9,36	6,92	73,3	77,5	68,6	58,8	34,0
Зола-унос, 1,5 % мас.	9,36	10,04	10,1	5,61	6,5	70,6	80,6	68,8	59,5	36,4
Микрокремнезём, 1,5 % мас.	8,96	11,16	9,92	10,08	7,49	60,7	81,5	70,7	55,4	37,7

При концентрации 10 % раствор азотной кислоты весьма агрессивен и приводит к уменьшению прочности при изгибе на 20-30 %. При концентрации растворов 1-5 % значения прочности при изгибе, как правило, превышают те, которые фиксируются при действии воды.

Прочность при сжатии образцов с добавками, выдержанных в воде, близка к прочности образцов без добавок. Исключение составляет добавка микрокремнезема. В этом случае прочность понижена.

Воздействие раствора азотной кислоты с концентрацией 1% в течение 28 суток приводит к увеличению прочности при сжатии образцов, содержащих добавки. Оно составляет от 5 до 11%. При более высоких концентрациях раствора эти значения прочности сближаются.

Увеличение прочности образцов при действии 1% раствора азотной кислоты может быть обусловлено выщелачиванием портландита, что приводит к дополнительной гидратации цемента. Повышение стойкости образцов, содержащих минеральные добавки, может быть обусловлено упрочнением структуры цементного камня, что подтверждается рассмотренными ранее результатами дифференциально-термического анализа.

4.1 Технологическая схема приготовления бетона с введением дисперсных минеральных добавок

Технологическая схема производства бетонной смеси представлена на рис. 4.9.

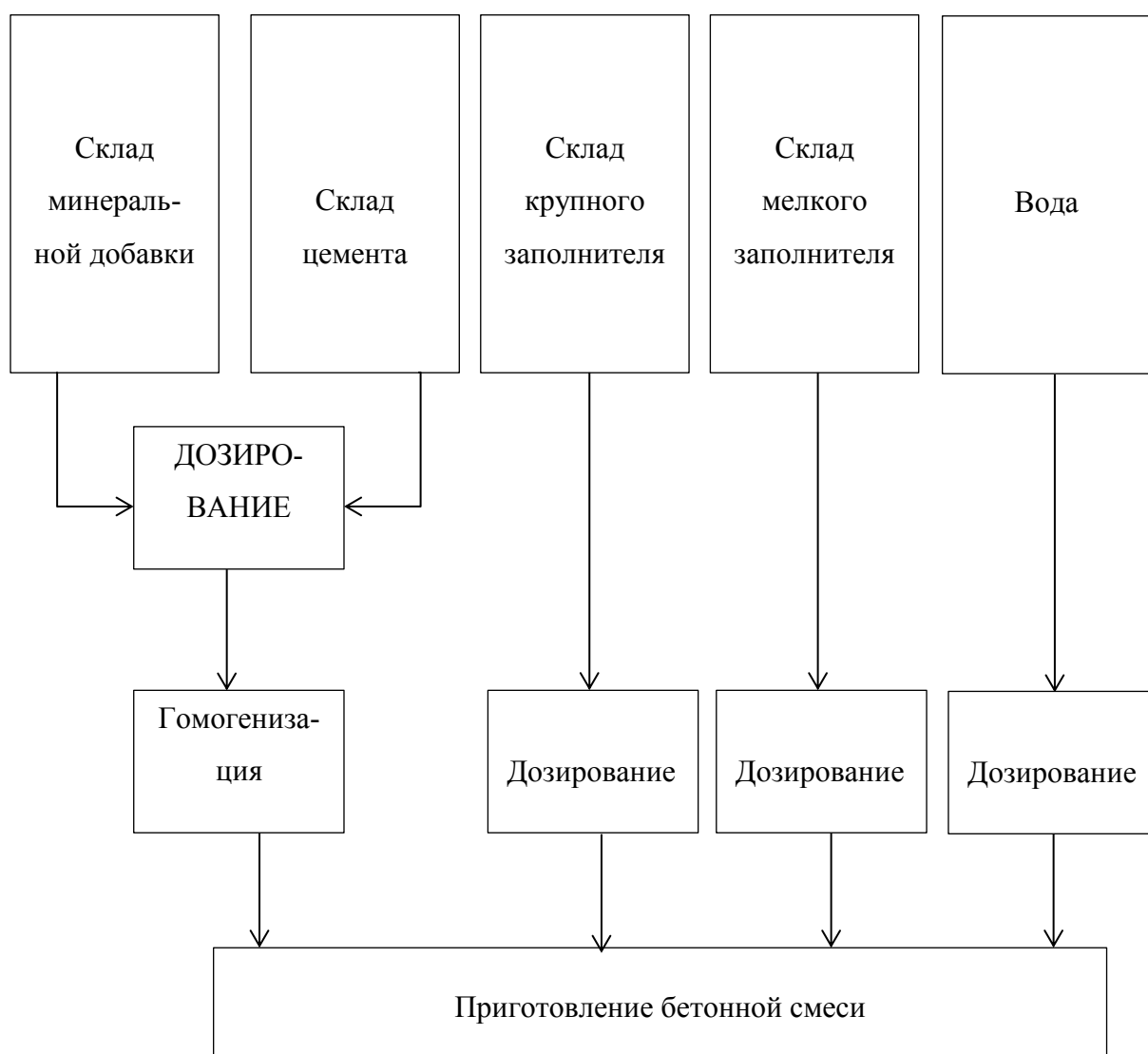


Рис. 4.9. Технологическая схема производства бетонной смеси

Выводы по главе 4

1. Присутствие в составе бетонных смесей дисперсных минеральных добавок (1,5 % микрокремнезема, 1,5 % золы-уноса, 7 % известняковой муки) не оказывает существенного влияния на их технологические свойства.
2. Наличие в составе бетонных смесей добавленных к высокодисперсному цементу 1,5 % золы-уноса и 7 % известняковой муки обеспечивает увеличение прочности мелкозернистого бетона на 8-12 %.
3. При воздействии в течение 14 суток агрессивной среды (раствора азотной кислоты 1; 3 %) прочность образцов мелкозернистого бетона, содержащего добавки (1,5 % золы-уноса, 1,5 % микрокремнезема, 7 % известняковой муки) практически не изменяется.
4. Воздействие в течение 14 суток 10%-ного раствора азотной кислоты приводит к снижению прочности при изгибе и сжатии образцов мелкозернистого бетона. По сравнению с действием 1 %-ного раствора азотной кислоты это снижение составляет: у образцов без добавок – 11 %, у образцов с добавкой микрокремнезема –14 %. Значительно меньше оно у образцов с введением известняковой муки (7 %) и особенно, золы-уноса (1 %).
5. После 14 суток воздействия 10 %-ного раствора азотной кислоты прочность при сжатии образцов, содержащих дисперсные минеральные добавки, превышает прочность образцов без добавок. Превышение составляет: при введении 7 % мас. известняковой муки – 5 %; 1,5 % золы-уноса – 10,7 %.
6. Воздействие 1-10 %-ных растворов азотной кислоты в течение 28 суток приводит к уменьшению массы образцов мелкозернистого бетона по сравнению с действием воды. Это изменение увеличивается по мере повышения концентрации азотной кислоты.
7. После воздействия раствора азотной кислоты с концентрацией 1 % мас. в течение 28 суток прочность при сжатии образцов мелкозернистого бетона, содержащих добавки увеличивается на 5-11 %. Такое увеличение прочности может быть обусловлено упрочнением структуры цементного камня при введении исследованных минеральных добавок. А также, частичным выщелачиванием портландита, что приводит к дополнительной гидратации клинкерных минералов.

Основные выводы по работе:

1. Оценка оптимального количества вводимых добавок дисперсных минеральных наполнителей может быть произведена на основе представлений о плотнейшей упаковке сферических частиц и правил Полинга. При близком размере частиц цемента и добавки оно составляет 7-8%. При повышении дисперсности добавки ее оптимальное количество снижается.

2. При введении в высокодисперсный цемент добавки золы-уноса, основными фазами которой является муллит и стекло, имеющей среднеобъемный размер зерен 9,7 мкм и среднеповерхностный размер 1,8 мкм, оптимальное количество добавки составляет 1,5 % мас. При этом прочность цементного камня возрастает на 11 %.

3. Оптимальное количество добавки известняковой муки, имеющей среднеобъемный размер частиц 7,5 мкм и среднеповерхностный размер 0,9 мкм, в высокодисперсный цемент равно 7 %. При этом прочность цементного камня при сжатии возрастает на 15 %.

4. При добавлении в высокодисперсный цемент добавки микрокремнезема (1-3 % мас.), золы-уноса (1-3 % мас.) и известняковой муки (2-11 % мас.) скорость набора прочности цементного камня остается примерно одинаковой.

5. При введении в состав высокодисперсного цемента 1,5 % золы-уноса и, особенно 1,5 % микрокремнезема происходит упрочнение структуры цементного камня, что проявляется при дериватографическом анализе. Более глубокая гидратация цемента проявляется при введении 7 % мас. известняковой муки, это сопровождается наибольшей потерей массы в области эндоэффекта, соответствующего разложению гидратных новообразований.

6. Введение оптимального количества дисперсных минеральных добавок (известняковая мука, зола-унос, микрокремнезем) способствует повышению стойкости бетона и действию агрессивной среды – 1%-ного раствора азотной кислоты. При этом после 28 суток действия агрессивной среды, прочность при сжатии превосходит прочность образцов без добавок на 5-11%.

7. На техногенные свойства бетонной смеси (подвижность, жизнеспособность) техногенные минеральные добавки при исследованном их количестве существенного влияния не оказывали.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Родионов Р. Б. Инновационные нанотехнологии для строительной отрасли / Р. Б. Родионов // Строит. матер., оборуд., технол. XXI в. - 2006. - N 10. - С. 57-59.
2. Пичугин А.П. Экологические проблемы эффективного использования отходов и местного сырья в строительстве / А.П. Пичугин, А.С. Денисов, В.Ф.Хританков //Строит. матер. - 2005. - N 3. - С. 2-4.
3. Гусев Б.В.. Бетонovedение – фундаментальное и прикладное направления: Докл. [2 Всероссийская конференция по бетону и железобетону «Бетон и железобетон – пути развития» Москва, 5-9 сент, 2005] / Б.В. Гусев // Строит. Матер., оборуд., технол. XXI в.- 2005. - № 10. –С.20-21.
4. Двокин Л.Й..Низькоенерго'мні технології в'яжучих та бетонів з техногенної сировини/ Л.Й. Дворкин. // Будівел. матер. іконструкції- 1995. - N 1. - Р. 28.
5. Сулименко Л.М. Сравнительная оценка эффективности различных способов повышения прочности портландцемента. / Л.М. Сулименко, И.Н. Тихомирова // Техн. и технол. силикатов - 2007.- N 4. - С. 13-22, 33.
6. Сулименко Л.М. Оценка эффективности различных способов повышения прочности портландцемента /Л.М. Сулименко, И.Н. Тихомирова., Обри Садоки Чимбала // Вести БГТУ – 2007. – N 3. – С. 19-27.
7. Вавренюк С.В. Эффективные защитные цементные покрытия, модифицированные полимерами // Дис. докт. техн. наук - 2006 - Моск. гос. строит. ун-т, Москва - 38 с.
8. Тимошенко С.А. Активированные пущолоановые цементы и легкие керамзитовые бетоны на их основе // Строительное материаловедение - теория и практика. –2006 - Моск. Секц. "Инж. пробл. стабил. и конверсии" Рос. инж. акад., Москва - С. 144-150.

9. Pan G. Два направления улучшения свойств зольных цементов в ранние сроки твердения / G. Pan, B. Zhong, N. Jang// Dongnandaxuehueba = J. Southeast Univ. - 1998. - N 1. - P. 97-102.
10. Редкозубов А.А., Структурная активация бетонных смесей / А.А. Редкозубов, Я.Н. Яценко, С.Н. Толмачев //Харьк. гос. автомоб.-дор. техн. ун-т Харьков - 1994. - N 2317-Ук94- 9 с.
11. Батдалов М.М Разработка технологии высокопрочных бетонов путем направленного конструирования модифицированной структуры с применением термомеханической активации / М.М. Батдалов, К.А. Гасанов, Р.И. Вишталов, В.Х. Хадисов, Б.М. Батдалов // Строит, матер., оборуд., технол. XXI в. - 2004. - N 5. - С. 69.
12. Алексеев А. А., Способы активации минеральных вяжущих веществ // Развитие дорожно-транспортного комплекса и строительной инфраструктуры на основе рационального природопользования. – 2007. – СибАДИ, Омск. - Кн. 2 - С. 72-75.
13. Anschrif A. Saving potential and product improvement innovative technology for the manufacturing of concrete. / A. Anschrif// Betonwerk + Fertigteil-Techn. – 2008. – Vol. 74. – N 4. – P. 52-55.
14. Удербаетов С.С. Нанотехнологии в улучшении качества строительных материалов. // Нанотехнологии – производству 2008. – 2009. - Янус-К, Москва - С. 310-314.
15. Yanzhou P. Dense Packing properties of mineral admixtures in cementitious material/ Peng Yanzhou, Hu Shuguang, Ding Oingjun // Particuologie: Sci. Andtechnol. Particles – 2009.- Vol.7.-N 5.-P. 399-402.
16. Lukas W. Reststoffe aus Kraftwerke stabilisieren – Asche, REA-Gips und REA-Wasser entsorgen./ W. Lukas, A. Saxer.//Brennst.-Warme-Kraft.-1992.- Vol.44.-N 3.-P.S35-S40.
17. Калиников В.Т. Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского полуострова //Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003.-Ч.1-234 с.

18. Шарова В. В., Щелочные вяжущие и стеновые строительные материалы на их основе из местных отходов промышленности / В. В. Шарова., Ю. П. Карнаухов // Брат. индустр. Ин-т – Братск, 1995.-9 с.- деп. В ВИНТИ 13.12.95, N 3293-B95.
19. Харитонов А. М. Исследование дисперсных отходов промышленности Дальнего Востока для экономии цемента в бетонах / А. М. Харитонов., Ю. П. Карнаухов // Научно-технические и экономические проблемы транспорта.- Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2000.-Т. 2 – С. 123-126.
20. Владимирова В. В. Перспективы утилизации золошлаков теплоэнергетики Свердловской области / В. В. Владимирова., В. М. Уфимцев., Б. Л. Вишня., Ф. Л. Капустин // Резервы пр-ва строит. матер.: Матер. междунар. науч.- техн. конф., Барнаул [1997] – Барнаул, 1997. – Ч. 1 – С. 153-154.
21. Paradakis V.G., Supplementary cementing materials in concrete / V.G. Paradakis., S. Antiohos, S. Tsimas // Cem. And Concr. Res.-2002.- Vol.32.- N 10. P. 1533-1538.
22. Secu A. Betoane usoare cu cenusa de termocentrala / A. Secu, V. A. Jerghiuta // Mater. constr. – 1994.- С. 91-94.
23. Овчаренко Г. И. Золоы углей КАТЭКа в строительных материалах/ Г. И. Овчаренко.- 1991.-Красноярск: Изд-во ун-та - С-214
24. Сулейменов С. Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах из минеральных отходов промышленности - 1996-М.: Манускрипт - С. 298.
25. Kikas W. Zusammensetzung und Bindemittleigenschaften der estnischen Kulkersitßolschieferasche / W. Kikas // Zement-Kalk-Gips int.-1997-№2- С. 112-118, 120-122, 124-126.
26. Yang Hua-Quan. Research on the volume stability of ternary cementitious systems incorporating Fly ash and Slag Powder./ Yang Hua-Quan, Zhou Shi-Hua, Dong Yun // Key Eng. Mater. – 2009-№ 405-406.- С. 256-261.

27. Zhou Shuangxi. Orthogonal experiment on using activated coal gangue and fly ash to produced composite cement // Shuini gongcheng Cement Eng.=Cement Eng.- 2008 - №3-Р.12-15.
28. Кутлияров А. Н. Биокоррозия конструкций в животноводческих зданиях / А. Н. Кутлияров, Д. Н. Кутлияров, С. Е. Татарова // Международный студенческий форум «Образование, наука производство», Белгород 22-24 мая, 2002 – Белгород: Изд-во Бел ГТАСМ, 2002.-Ч. 2 – С. 145
29. Францен В. Б. Прессованные композиционные материалы из золошлаков./ В. Б. Францен, Т. И. Овчаренко, О. В. Ворогушина // Междунар. научн.-техн. конф. «Композиты в нар. х-во России» (Композит-97), Барнаул, 10-12 сент., 1997, Тез. докл. – Барнаул, 1997. С.62-63.
30. Хрулев В. М. Вяжущее./ В. М. Хрулев, А. Г. Пластунов, Е. В. Макоганова, А. В. Павлов // Пат. Доклад 2185345.- Новосиб. гос. архитект. - строит. ун-т.- № 2000116256/03, заявл. 20.06.00., опубл. 20.07.02.
31. Mallmann R. Einfluß der Zusammensetzung von Braunkohlenfilterasche auf die Eigenschaften aschereicher Bindemittel. / R. Mallmann, K. Miskiewicz, D. Knofel. // Ibausil: 14. Internationale Baustofftagung, Weimar, 20-23. Sept., 2000. – Weimar: Bauhaus – Univ. Weimar, 2000. – Bd2 – P.2/0475-2/0484.
32. Сеницына И.Н. Структурообразование композиционных материалов с использованием сланцевой золы./ И. Н. Сеницына, А.А Землянский // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. - Саратов: Издательство СГТУ, 2004. С.-98-99.
33. Гуревич Э.А. Смешанные вяжущие с использованием минеральных отходов сланцепереработки / Э.А. Гуревич., Ю.Г. Иващенко, В.Ф. Симонов // Междунар. конф. «Ресурсо- и энергосберегающ. технол. строит. материалов, изделий и конструкций: Научн. чтения, посвящ. 25-летию Белгор. гос. технол. акад. строит. материалов», Белгород, 26-29 сент.,1995: Тез. докл. - Белгород, 1995.-Ч.1 – С.28-29.

34. Иващенко Ю. Г. Некоторые направления использования местного сырья и техногенных отходов Поволжья для создания строительных композиционных материалов / Ю. Г. Иващенко, Д. В. Мещеряков, Э. А. Гуревич, П. К. Желтов. // Международная научно-практическая конференция «Рациональные энергосберегающие конструкции, здания и сооружения в строительстве и коммунальном хозяйстве», Белгород, 26-28 ноября, 2002.- Белгород: Изд-во Бел ГТАСМ, 2002.- Ч. 2 – С. 85-89, 257.
35. Ryou J. Recycling of cement industry wastes by grinding process / J. Ryou, Shah S. P., Konsta-Gdoutos M. S. // Adv. Appl. Ceram.: Struct., Funct. and Bioceram. – 2006 – Vol.105.-№6-С.274-279.
36. Овчаренко Г.И. Влияние активации цементно-зольных композиций на прочность камня / Г.И. Овчаренко, Е.Ю. Хижникова, К.С. Горн // Изв. вузов. Стр-во – 2010.-№6.-С.9-13.
37. Дворкин Л.И. Активация зольного наполнителя цементных бетонов / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин // Изв. Вузов Стр-во – 1998.-№ 11-12.-С.46-50, 137.
38. Прокопец В.С Проект широкомасштабного использования золошлаковых сырьевых материалов омских ТЭЦ в производстве высокомарочного вяжущего / В.С. Прокопец // Вестн. СибАДИ – 2008. - №7. С. 22-30.
39. Плотников В.В. Повышение эффективности использования зол ТЭС в бетонах // Брянск: БГИТА, 2009. – С. 130.
40. Павленко С.И. Повышение эффективности бесцементного вяжущего из отходов промышленности путем механохимической активации / И. С. Павленко, С. И. Меркулова, В. В. Ткаченко, А. В. Аксенов, К.В. Еремкин, П.Г. Кувшинов, Е.Г. Аввакумов, Н.В. Косова, Т.М.Луханина // Металлургия на пороге XXI века: достижения и прогнозы.-Новокузнецк: изд-во СибГИУ, 2000.-С.315-317.
41. Ryou Jaesuk. Improvement on reactivity of cementitious waste materials by mehanochemical activation // Mater. Lett.-2004.-Vol. 58.-№6.- С. 903-906.

42. Intini G. Mechanochemical activation of coal fly ash for production of high strength cement conglomerates. G. Intini, L. Liberti, M. Notarnicola., F. Di Canio.// Химия в интересах устойчив. Развития – 2009. Vol. 17.- № 6.- С. 567-571.
43. Blanco F. The effect of mechanically and chemically activated fly ashes on mortan properties / F. Blanco, M. P. Garcia, J. Ayala, G. Mayoral, M. A Garcia // Fuel – 2006.-Vol. 85. – N 14-15. P. 2018-2026.
44. Плотников В.В. Повышение эффективности использования зол ТЭС в бетонах // Брянск: БГИТА, 2009. – С. 130.
45. А. Я. Добронос. Активированные смеси для газобетона / А. Я. Добронос, В. А Невский, Н. И. Бурминский; Ростовский государственный строительный университет // Межкафедр. сб. научн. тр.–2001- N 2.-С. 5-6.
46. Л. И. Дворкин. Высокопрочные наполненные бетоны с применением золы-уноса / Л. И. Дворкин, И. Б. Шабман, С. М. Чудновский, А. М. Ковтун, О. В. Якименко // Бетон и железобетон – 1993- №1.- С. 23-25.
47. Муртазаев С.-А.Ю. Эффективные мелкозернистые бетоны с использованием отвалных золошлаковых смесей / С.-А.Ю Муртазаев, З. Х. Исмаилова. // Бетон и железобетон – 2008. № 3.-С. 27-28.
48. Вертопрахова Л. А. Снижение высолообразования цемнта за счет механохимической актвации топливной золы / Л. А. Вертопрахова, А. Г. Вертопрахов // Информ Цемент – 2009.- №3.- С. 68-69.
49. Павленко С.И. Механохимический синтез композиционных вяжущих из отходов промышленности / С. И. Павленко, В.В. Ткаченко, Ю. М. Баженов, Е. Г. Аввакумов // Современные проблемы строительного материаловедения.- Белгород Изд-во Бел ГТАСМ, 2001.-Ч. 1-С. 424-429, 699.
50. Батрак А. И.. Утилизация высокоосновных зол-уноса, прошедших гирохимическую обработку, в производстве строительных материалов и изделий // А. И. Батрак, В. А. Яров, Н. Г. Василевская // Комплекс. пробл. строит. экол. и охраны окруж. природ. среды.: прогр. и тез докл. Междунар. научн.-практ. конф., Кемер. Турция, 3-10 нояб., 1996. С. 30-32.

51. Kirkpatrick W. D. Blended hydraulic cement for both general special applications / W. D. Kirkpatrick, C. W. Kirkpatrick.; Пат. док. 5374308 – N 66702, заявл. 27.05.93., опубли. 20.12.94.
52. Bakharey T. Chemical evolution of cementitious materials with high proportion of fly ash and slag / T. Bakharey, A. R. Brough, Kirkpatrick, L. J. Struble, J. F. Jung // Abstr. Matr. Res. Soc. Fall Meet., Boston, Mass., Nov. 27 – Dec. 1, 1995 – Boston (Mass), 1995. – P. R6.1/V22.1.
53. Teoreanu I. Non Portland cements and derived materials / I. Teoreanu, A. Volceanov, S. Stoleriu // Cem and Concr. Compos. – 2005. – Vol. 27 - N 6. – P. 650-660.
54. Secu A. Betoane usoare cu cenusa de termocentrala / A. Secu, V. A. Jerghiuta // Mater. Constr. – 1994. – Vol. 24. – N 2. - P.91-94.
55. Poletti A. Chemical activation in view of MSWI bottom ash recycling in cement-based systems / A. Poletti, R. Pomi, E. Fortuna // J. Hazardous Mater. - 2009.-Vol. 162. – N 2-3.-P. 1292-1299.
56. Poon C. S. Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO₄) / C.S. Poon, S.C. Kou, L. Lam, Z.S. Lin // Cem. And Concr. Res.-2001.-Vol.31.- N6.-P.873-881.
57. Pan G. Два направления улучшения свойств зольных цементов в ранние сроки твердения / G. Pan, B. Zhong, N. Jang // Dongan daxue xuebao = J. Southeast Univ.-1998.-Vol.28.-N1.-P.97-102.
58. Li Cai-Ting. Исследование механических свойств активированной зольной пыли / Cai-Ting Li, Guang-ming Zeng, Yu-Peng Lin // Hunan daxue xuebao. Zuran kexue ban = J. Hunan Univ. Natur. Sci.- 2002.-Vol.29.- N1.-P. 93-97.
59. Antiohos S. Activation of fly ash cementitious in the presence of quicktime / S. Antiohos, A. Papageorgiou, S. Tsimas // Cem. And Concr. Res.-2006.- Vol. 36.-N 12.-P.2123-2131.
60. Qiu Shu-heng. Изучение влияния карбидного шлака на цементный раствор с большим количеством золы-уноса / Shu-heng Qiu, Niu Cun-tao, He Qian,

Qin Sheng-zhi // Guangxi daxue xuebao. Ziran kexue banJ. Guangxi Univ. Nat. Sci. Ed.=J. Guangxi Univ. Nat. Sci. Ed.- 2008.-Vol. 33.- N 2.- P. 151-155.

61. Калинин В.И. Новые направления использования зол для производства строительных материалов: [Докл.] Научн.-техн. конф. по пробл. использ. канско-ачин. углей в энерг., Красноярск, 1991 / В. И. Калинин // Электр. ст.-1992.- N 11.- С. 52-56.
62. Овчаренко Г. И. Композиционные материалы на основе золопортландцементов / Г. И. Овчаренко, В.Л. Свиридов, Л. Н. Маркова, В. В. Зайченко, В. В. Патрахина // Междунар. Науч.-техн. конф. «Композиты – в нар. х-во России» (Композит'95), Барнаул, 1995.- С. 62-63.
63. Изотов В. С. Формирование структуры и свойства бетонов на активированных смешанных вяжущих: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. / В. С. Изотов.: Дис. докт. техн. наук – 2005 - Казан. Архит.-строит.- ун-т, Казань – 41с.
64. Овчаренко Г. И. Зоолоцеолитовое вяжущее и стеновые материалы на его основе / Г. И. Овчаренко, В.Л. Свиридов, В. М. Каракулов, Е. Н. Матвеева, Л.В. Иванова // Научн.-техн. Творчество студ.: Сб. тез. Докл. 53 Научн.-техн. конф. студ, аспирантов и проф.-преп. Составы Алт. Гос. Техн. Ун-та им. И. И. Ползунова, [Барнаул, 1995].
65. Anderson D. A preliminary assessment oft he use of an amorphus silica residual as a supplementary cementing material / D. Anderson, A. Roy, R. K. Seals, F.K. Cartledge, H. Akhter, S. C. Jones // Cem. and Concr. Res.-2000.-Vol. 30.- N 3.-P.437-445.
66. Mitomo Shoji K. K. Molded bodies of cement type admixed and kneaded material having excellent bending strength and compression strength and a method of manufacturing the same / K.K. Mitomo Shoji.-Sonoda Hiroki.- Kaga Kikuo.- Nitta Tatsuo.-Toyama Masakazu.- Osawa Seihachi.-Kato Kazumi - N 08/ 525612, заявл. 25.03.94., опубл. 15.02.00.
67. Чумаченко Н.Г. Термоактивные природные кремнистые активные минеральные добавки в составах кладочных растворов / Н. Г. Чумаченко, Е. В.

- Мироненко // Современные проблемы строительного материаловедения. - Воронеж: Изд-во Воронеж.-гос. Архит.-строит. Акад., 1999.- С. 588-595, 669.
68. Пивинский Ю.Е. Композиционные материалы на основе кремнистых вяжущих суспензий / Ю. Е. Пивинский, В.А. Белецкая, Е.А. Дороганов, Л.Н. Шаповалова // Всероссийское совещание «Наука и технол. силикат. матер. в соврем. условиях рыночной экономики», Москва 6-9 июня, 1995: Тез. докл.- М., 1995.- С. 32-33
 69. Bajza A. Silica fume-sodium hydroxide binding systems / A. Bajza, I. Rousekova, V. Zivica // Cem, and Concr. Res.- 1998.- Vol. 28.-N 1.-P.13-18.
 70. Малкандуев Ю.А. Пути использования отходов гидрометаллургии в производстве строительных материалов / Ю. А. Малкандуев, М.Х. Маришев // Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций.- Волгоград: Изд-во ВолгГАСА, 2003.- Ч.4 – С.78-79.
 71. Соломатов В.И. Цементные композиции с бинарным наполнителем / В.И. Соломатов, Б.В. Буркасов, М.М. Дегтярева // Изв. вузов. Стр-во – 1995.- N 9.-С. 32-37.
 72. Billberg P. The effect of mineral and chemical admixtures on the mortar rheology / P. Billberg // Superlast. and Other Chem. Admixtures Concr.& Proc. 5th CANMET/ACI Int. Conf., Rome, 1997 – Formington Hills (Mich.), 1997.- P. 303-320.
 73. Бабков В.В. Известняк-ракушечник как сырьевой компонент в составах смешанных вяжущих и композиционных материалов на их основе / В. В. Бабков, К.К. Джакупов, И. В. Недосеко, А.Н. Чикота // Соврем. пробл. строит. материаловед.: 2 Акад. чтения Рос акад. архит. и строит.наук: Матер. Междунар. научн.-техн. конф.-Казань, 1996.- Ч.5 – С.32-33.
 74. Хадисов В.Х. Исследования прочности модифицированного бетона с термомеханической активацией цементно-водной суспензии / В.Х. Хадисов, Н.В. Костина, В.В Батдалов, В.В. Лукьяненко.; Северо-Кавказский

государственный технический университет // Сб. научн. тр. Сер. Естественнонаучн.-2005.-N1.-С.136-138.

75. Linnu Lu. Binding materials of dehydrated phases of waste hardened cement paste and pozzolanic admixture / Lu Linnu, He Yongjia, Hu Shuguang // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.-2009.-vol.24.-N1.-P. 140-144.
76. Mobius A. Untersuchungen zur Nutzung von zementgebundenem Recyclingmaterial als Primar- und Sekundarbindemittel / A. Mobius, A. Müller // Ibausil: 14. Internationale Baustofftagung, Weimar, 20-23. Sept., 2000.-Weimar: Bauhaus-Univ. Weimar, 2000.-bd 2 – P.2/0351-2/0360.
77. Shui Zhonghe. Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures / Shui Zhonghe, Xuan Dongxing, Chen Wei, Yu Rui // Constr. and Build. Mater.-2009.-Vol. 23.-N1.-P.531-537.
78. Kuhling R. Baustoffmischung / R. Kuhling, Пат. док. 4420507 – N 4420507.4, заявл. 13.06.94., опубл. 14.12.95.
79. Ерофеев В.Т. Вяжущее / В. Т. Ерофеев, В.Д. Черкасов, В. И. Соломатов, Е.А Митина, В.Г. Шаров, Н.Ф. Косов, Н.Ф. Бурнайкин, Е. П. Грибанова, Г.Н. Лишко, А.В. Симонов, А. П. Осипов, М.Н. Скопцов; Пат. док. 2165906.- ОАО «Лисма» - N 98101626/03, заявл. 27.04.01.
80. Белан В.И. Утилизация отходов производства минеральной ваты и зол ТЭС на заводе теплоизоляционных изделий г. Новосибирска / В. И. Белан, И.А. Никитина, В.В. Костин // Междунар. конф. «Ресурсо- и энергосберегающ. технол. строит. матер., изделий и конструкций»: Научн. чтения, посвящ. 25-летию Белгор. гос. технол. акад. строит. матер., Белгород, 26-29 сент., 1995: Тез. докл.- Белгород, 1995.- Ч.3 – С. 45-46.
81. Гальперина Т.Я. Строительно-технические свойства цемента на основе нефелинового шлама / Т. Я. Гальперина, Н.Н Ковалевская, Л.А. Вертопрахова, Г.Р. Локк, А.И. Пивнев, Э.Н. Кузнецова // Цемент – 2002.-N 3.- С.40-41, 56.

82. Pan Zhihua. Strength development and microstructure of hardened cement paste blended with red mud / Pan Zhihua, Zhang Yanna, Xu Zhongzi // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.-2009.-Vol. 24.-N1.- P. 161-165.
83. Матвеев А.Ф. Выпуск местного вяжущего на основе отходов производства / А.Ф. Матвеев, Е.А. Сычева, В.В. Иванова, В.И. Хлудеев; О-во «Знание» России. С.-Петербург. орг. // Прогресс. строит. матер. и изделия на основе использ. природ. и техноген. сырья: Тез. докл. науч.-техн.-конф.-СПб, 1992.-С. 67-68.
84. Гузаревич С.Р. Применение отходов пылегазоулавливания химических производств для изготовления вяжущих материалов / С.Р. Гузаревич // Междунар. симп. «Пробл. экол. в хим. образ.», Москва, 5-7 сент., 1990: Тез. докл.- М., 1990.-С. 32
85. Редкозубов А.А. Активация некондиционных заполнителей в цементных бетонах / А.А. Редкозубов; Харьк. гос. авто-моб.-дор.техн. ун-т – Харьков, 1994.-8с.: ил.-Библиогр.: 2 назв.- деп. в ГПНТБ Украины 07.12.94, N 2318-Ук94.
86. Кузьменков М.И. Повышение гидравлической активности белитового цемента / М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая, А.А. Мечай // Цемент – 1998.- N 3.- С. 22-24.
87. Кузьменков М.И. Исследование процессов гидратации и твердения низкоосновного цемента, модифицированного сульфоалюмосиликатной добавкой / М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая, А.А. Мечай // Цемент – 1999.- N 5-6.- С. 20-22.
88. Елесин М.А. Новый метод восстановления активности портландцементов / М.А. Елесин, Е.И. Голубева, Ф.П. Туренко // Изв. вузов. Стр-во – 2007.- N 2.-С. 25-28.
89. Bellman F.Activation of blast furnace slag by a new method / F. Bellmann, J. Stark // Cem. and Concr. Res.-2009.-Vol.39.- N8.- P. 644-650.
90. Косухин М.М. Направленное регулирование межфазных явлений в процессах гидратации и твердения вяжущих низкой водопотребности полу-

функциональными модификаторами синергетического действия при проектировании строительных композитов высокой морозостойкости: Докл. Международная научно-практическая конференция «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии», Белгород, 5-7 окт., 2005. [ч.]. Современные проблемы строительного материаловедения, эффективные материалы, технологии и машины для строительства и эксплуатации автомобильных дорог / М.М. Косухин // Вестн. БГТУ – 2005. – N 9.- С. 123-126, 450

91. Чулкова И. Л. Высокоэффективные бетоны с новыми добавками / И. Л. Чулкова, А.Ф. Косач // Омский регион: стратегия устойчивого экономического и социального развития.- Омск: Изд-во СибАДИ, 1996.-Ч. 3 – С.16-18.
92. Burge T. Zusatzmittel zur Verbindung der Korrosion von Metallen in Baustoffen, Verfahren zur Herstellung von Baustoffen unter Verwendung des Korrosionsinhibitors / T. Burger, U. Mader; Пат. док. 686368.- Sika AG – N 02180/93., заявл. 19.07.93., опубл. 15.03.96.
93. Angel M. Verwendung eines Alkalisalzes eines aus iso-Buten und Maleinsäure in polymerisierter Form bestehenden Polymerisats als Additiv in mineralischen Bindebaustoffen / M. Angel, W Denzinger; Пат. док. 4426564.- BASF AG – N 4426564.6, заявл. 27.07.94., опубл. 04.03.04.
94. Waser H. Additiv für hydraulisch abbindende Systeme, die hydraulisch abbindenden Mischungen sowie deren Verwendung / H. Waser, E. Buhler, R. Koelliker; Пат. док. 1022 6088.- Elotex AG - N 10226088.5, заявл. 12.06.02.6 опубл. 04.03.04.
95. Османов Н.Н. Повышение эффективности строительных материалов путем активации минеральных дисперсий гидрофобизирующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) / Н.Н. Османов.; Азерб. инж.-строит. ун-т – Баку, 1998.- 33 с.- деп. в АзНИИНТИ 30.12.98, N 2579-Аз98.

96. Голубничий А.В. Влияние цеолитосодержащих цементов на свойства керамзитобетонов / А.В. Голубничий, П.П. Пальчик // Киев. Инж.- строит. ин-т. – Киев, 1992.- 20 с.-деп. в Укр ИНТЭИ 01.06.92, N 781-Ук92.
97. Fyten Glen C. Cementitious compositions containing interground cement clinker and zeolite; Пат. док. 7326291.- Halliburton Energy Services.- Inc.. – Fyten Glen C.. – Luke Karen.-Rispler Keith A. – N 11/594326, заявл. 08.11.06., опубл. 05.02.08.
98. Изотов В.С. Рациональное использование цеолитсодержащих пород / В. С. Изотов, Н.Н Морозова, В.Г. Хозин // Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций.- Волгоград: Изд-во Волг ГАСА, 1998.-Ч. 1 – С. 60-62.
99. Таймасов Б.Т. Комплексное использование природного и техногенного алюмосиликатного сырья в производстве вяжущих материалов / Б.Т. Таймасов, Н.С. Бажиров, К.Н. Бажирова // Международная научно-практическая конференция «Высокотемпературные материалы и технологии в 21 веке», Москва, 12-13 нояб., 2008.- М.: РХТУ, 2008.- С. 476-478.
100. Худякова Л.И. Физико-химические основы получения новых вяжущих материалов / Л.И. Худякова, Б.Л. Нархинова, О.В. Войлошников // Принципы и процессы создания неорганических материалов.- Хабаровск: Тихо-океан. гос. ун-т, 2006.- С. 90-91.
101. Худякова Л.И. Безобжиговое вяжущее / Л.И. Худякова, К.К. Константинова, Б.Л. Нархинова, Е.В. Кислов, Д.Р. Дамдинова.; Пат. док. 216872.- Геол. ин-т СО РАН – 99116092/03, заявл. 26.07.99., опубл. 10.06.01.
102. Худякова Л.И. Вяжущие материалы на основе дунита / Л.И. Худякова, К.К. Константинова, Б.Л. Нархинова // Строит. матер.- 2000.- N 8.- С. 33-34.
103. Худякова Л.И. Получение термостойких композиционных вяжущих материалов / Л.И. Худякова, К.К. Константинова, Б.Л. Нархинова // Строит. матер.- 2004.- N 11.- С. 44-45.

104. IL METACAOLINO: eccellente «pozzolana» e materia prima per la produzione di nuovo materiali cementanti / Sersale Riccarrdo; Societa nazionale di scienze ed arti in Napoli // Rend. Accad.sci. fis. e mail.-2002.-Vol. 69.-P.27-36.
105. Arikan Metin. Properties of blended cements with thermally activated kaolin / Metin Arikan, Konstantin Sobolev, Tomris Ertun, Asim Yeginobali, Pelin Turer // Constr. and Build. Mater.-2009.-N 1-P. 62-70.
106. Худякова Л.И. Строительные материалы на основе отходов горнодобывающей промышленности / Л. И. Худякова, О. В. Войлошников // Строит. матер. 2009.-N 12.-С. 16-17.
107. Muntean Marcela. Cercetari privind valorificarea unor adaosuri hidraulic in the tehnologia liantilor / Marcela Muntean, Mihai Dinulescu, Traian Sudrigan, Elena Dan, Maria Bedo // Mater. constr.- 1990.- Vol. 20.- N 4.- P.18-25.
108. Mou S. Гидратация активных компонентов базальта и использование его в производстве цемента / S. Mou, Z. Sun, J. Chen // ShuiniCement = Cement – 1995.- N 9.-P.10-12.
109. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index. ICDD. USA. - 1995. – 994
110. DIN EN 196-3:2009-02. Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit; Deutsche Fassung EN 196-3:2005+A1:2008.
111. DIN EN 196-1:2005-05. Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1:2005
112. DIN EN 12390-2:2009-08. Prüfung von Festbeton - Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen; Deutsche Fassung EN 12390-2:2009.
113. Бердов Г.И. Влияние количества и дисперсности минеральных добавок на свойства цементных материалов / Г. И. Бердов, Л. В. Ильина // Известия ВУЗов. Строительство.-2010.- №11-12.- С. 11 – 16.

114. Бердов Г.И. Влияние высокодисперсных минеральных добавок на механическую прочность цементного камня / Г.И. Бердов, Н.И. Никоненко, Л.В. Ильина // Известия вузов. Строительство, 2011, №12.- С. 25-30.
115. Бердов Г.И. Влияние минеральных микронаполнителей на свойства строительных материалов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова, Н.И. Никоненко, В.А. Сухаренко // Строительные материалы, 2012. №9.- С.79-83.
116. Бердов Г.И. Влияние дисперсности минеральных добавок на прочность цементного камня / Г. И. Бердов, М.А. Раков, Л.В. Ильина, А.В. Мельников, Н.И. Никоненко // Новые технологии в строительном материаловедении. Международный сборник научных трудов.- Новосибирск: НГАУ, РАЕН, 2012.-С.68-71.
117. Никоненко Н.И. Зависимость прочности цементного камня от содержания минеральных добавок / Н.И. Никоненко, П. Либланг, Г.И. Бердов, Л.В. Ильина // Новые технологии в строительном материаловедении. Международный сборник научных трудов.- Новосибирск: НГАУ, РАЕН, 2012.- С.219-221.
118. Бердов Г.И. Повышение свойств композиционных строительных материалов введением минеральных наполнителей / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова, Н.И. Никоненко, А.В. Мельников // Строй-профи, 2012, №2 – С.26-29; №3 – С. 24-27.
119. Раков М.А. Влияние механической активации минеральных добавок на прочность цементного камня / М.А. Раков, Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, Н.И. Никоненко // Известия вузов. Строительство, 2011, №11.-С.27-31.
120. Бердов Г.И. Влияние дисперсных минеральных наполнителей на прочность цементного камня / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, Н.И. Никоненко // Материалы V Всероссийской конференции «Актуальные вопросы строительства», т. 1, 2012, НГАСУ (Сибстрин), Новосибирск. - С. 257-260.

121. Бердов Г. И. Повышение свойств композиционных строительных материалов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, Н.И. Никоненко, Н.О. Гичко // Строй-профи, 2012. №8.-С. 49-53.
122. Berdov G.I. Die Verbesserung der Eigenschaften von Kompositionsbaustoffen / G.I. Berdov, L.W. Ilina, N.I. Nikonenko // Stroi-profi, 2012.-S. 51,53.
123. DIN EN 12350-4:2009-08. Prüfung von Frischbeton - Teil 4: Verdichtungsmaß; Deutsche Fassung EN 12350-4:2009
124. DIN EN 12350-6:2011-03. Prüfung von Frischbeton - Teil 6: Frischbetonroh-dichte; Deutsche Fassung EN 12350-6:2009.
125. DIN EN 12620:2013-07. Gesteinskörnungen für Beton; Deutsche Fassung EN 12620:2013
126. ГОСТ 25881-83 Бетоны химически стойкие. Методы испытаний. М.: Издательство стандартов, 1983.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Акты испытания портландцемента

Нормальная плотность цементного теста, сроки схватывания (в соответствии с DIN EN 196-3), прочность при изгибе и сжатии цементного раствора (в соответствии с DIN EN 196-1)

Auswertung

Name : Nikonenko, Nina

Datum : 22.12.2010

Matr.-Nr. : 110 956 62

Gruppe : _____

Anorganische Bindemittel

1. Wasseranspruch

Parameter	Sollwert	Istwert für Probe-Nr.			Bemerkungen
		1	2	3	
Einwaage Zement	500g ± 1g	500	500		
Einwaage Wasser	-	160	155		
Temp. Raum/Wasser	20°C ± 1°C	20	20		
Nullzeit	-	13:00	13:20		
Mischzeit (Stufe I)	90s ± 2s	90	90		
Ruhezeit	30s ± 2s	30	30		
Mischzeit (Stufe I)	90s ± 2s	90	90		
Prüfzeit - Normsteife	Nullzeit plus 4min ± 10s	13:04	13:24		
Oberkante VICAT-Ring	40mm ± 0,2mm	40	40		
Oberkante Grundplatte	4mm	4	4		
Messwert	6mm ± 2mm	3	4		
Wasseranspruch in Prozent:		31%			Der Wasseranspruch ist derjenige w/z-Wert, bei dem der Zementstein Normsteife aufweist. Er ist auf 0,5 Prozent gerundet anzugeben.

2. Erstarrungsbeginn 15 min Erstarrungsende 45 min

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zeit [min]	5	10	15	30	45					
Abstand		10mm	10mm	10mm	10mm					

Der Erstarrungsbeginn ist auf 1 min genau zu bestimmen und im Prüfbericht auf 5 min gerundet anzugeben

3. Festigkeitsprüfung

3.1. Herstellung der Prüfkörper

- Herstellungsdatum *13.08.2013*
- Temperatur Raumluft / Wasser *20°C*
- Einwaage Zement *450*
- Einwaage Wasser *225*
- Verdichtungszeit *60 Stößen*

3.2. Prüfung der Biegezug- und Druckfestigkeit

- Prüfdatum/Prüfalter *10.09.2013 / 28d*
- Lagerungsart/-Temperatur *Wasserbad / 20°C*

Prisma-Nr.			1		2		3	
Parameter	Sollwert	Einheit						
Masse	-	[kg]	<i>0,571</i>		<i>0,571</i>		<i>0,572</i>	
Länge	160	[mm]	<i>160,6</i>		<i>160,5</i>		<i>160,4</i>	
Breite	40	[mm]	<i>40,4</i>		<i>40,2</i>		<i>40,1</i>	
Höhe	40	[mm]	<i>40,2</i>		<i>40,0</i>		<i>40,7</i>	
Volumen	0,256	[dm ³]	<i>0,261</i>		<i>0,258</i>		<i>0,262</i>	
Rohdichte	-	[kg/dm ³]	<i>2,19</i>		<i>2,21</i>		<i>2,18</i>	
Biegezugfestigkeitsprüfung: $f_{ct,bieg} = \frac{1,5 \cdot F \cdot l}{b \cdot h^2}$					Mittelwert: $f_{ct,bieg} =$ <i>8,9</i>			
Bruchlast	-	[kN]	<i>3,82</i>		<i>3,74</i>		<i>3,92</i>	
Festigkeit	-	[N/mm ²]	<i>8,9</i>		<i>8,8</i>		<i>9,2</i>	
Druckfestigkeit: $f_c = \frac{F}{1600}$					Mittelwert: $f_c =$ <i>58,6</i>			
Prisma-Nr.			1a	1b	2a	2b	3a	3b
Parameter	Sollwert	Einheit						
Bruchlast	-	[kN]	<i>96,8</i>	<i>94,6</i>	<i>91,5</i>	<i>92,1</i>	<i>94,3</i>	<i>92,9</i>
Fläche	1600	[mm ²]	<i>1600</i>	<i>1600</i>	<i>1600</i>	<i>1600</i>	<i>1600</i>	<i>1600</i>
Festigkeit	-	[N/mm ²]	<i>60,5</i>	<i>59,2</i>	<i>57,2</i>	<i>57,5</i>	<i>58,9</i>	<i>58,1</i>

Die Druckfestigkeit ist als arithmetisches Mittel der sechs Einzelergebnisse zu berechnen, die an einem Satz von drei Prismen (d. h. sechs Hälften) ermittelt worden sind. Jedes Einzelergebnis ist auf mindestens 0,1 MPa genau anzugeben. Wenn eines der sechs Einzelergebnisse um mehr als $\pm 10\%$ vom Mittelwert abweicht, ist dieser Einzelwert zu verwerfen und der Mittelwert aus den verbleibenden fünf Ergebnissen zu bestimmen. Wenn ein Einzelwert der fünf verbleibenden Ergebnisse mehr als $\pm 10\%$ von deren Mittelwert abweicht, ist das gesamte Prüfergebnis zu verwerfen und die Bestimmung zu wiederholen.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Акты испытания крупного и мелкого заполнителя

Franz Limbach e.K.**KW: 07/14**

Im kleinen Feldchen, 53844 Troisdorf-Eschmar

Werk: TROISDORF-ESCHMAR

1. Kornzusammensetzung und Gehalt an Feinanteilen

Entsprechend DIN EN 12620, Abs. 4.3 – Kornzusammensetzung – und Abs. 4.6 – Feinanteile – erfolgt die Prüfung nach DIN EN 933-1 : 2006-01 "Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen; Teil 1: Bestimmung der Korngrößenverteilung – Siebverfahren". Angewandtes Verfahren: Waschen und Siebung.

1.1 Korngemisch 0/32

Entnahmestelle: ohne Angabe

Gesamtrockenmasse:

(M₁) [g] 10.325,4

Trockenmasse nach dem Waschen:

(M₂) [g] 10.257,6

Trockenmasse beim Waschen entfernt:

(M₁ - M₂) [g] 67,8

Sieb- öffnungs- weite [mm]	Masse des Rück- standes * [g]	Anteil des Rück- standes [%]	Summe der Durch- gänge [%]	Grenzwerte und Abweichungen bezogen auf die Durchgänge		
				1) [%]	2) [%]	3) [%]
63	0,0	0	100			100
45	0,0	0	100			98 - 100
31,5	107,7	1	99			90 - 99
22,4	1.041,5	10	89			
16	1.318,2	13	76			(70 ± 20)
8	2.251,8	22	54			
4	314,4	3	51			(40 ± 20)
2	291,9	3	48			
1	486,9	5	44			
0,5	1.298,8	13	31			
0,25	2.414,4	23	8			
0,125	661,2	6	1			
0,063	57,7	1	1			
Auffang- schale	1,0	0,0				
Summe ⁴⁾	10.245,5					
Feinanteile ⁵⁾ ≤ 0,063 mm			0,7	≤ 3	=	Kategorie f ₃ (DIN EN 12620, Tabelle 11)

* Gesamtrückstand durch zwei Einzelsiebungen

1) 2) keine Anforderungen

3) Anforderungen nach DIN EN 12620, Tabelle 2 und Tabelle 6

4) Abweichung von M₂ kleiner 1%, somit gültige Siebung

5) Feinanteile (gesamt) aus beim Waschen entfernten Anteil und Anteil aus der Auffangschale

geprüft am: 14.02.2014

durch: N. Mertens

Fachhochschule Köln – Fak. 06 – Bauingenieurwesen und Umwelttechnik

Betzdorferstr. 2, 50679 Köln

Tel.: 0221 / 8275-2801 Fax: 0221 / 8275-2799

Franz Limbach e.K.Im kleinen Feldchen, 53844 Troisdorf-Eschmar
Werk: TROISDORF-ESCHMAR

Woche

07/14**Kornzusammensetzung nach DIN EN 933-1**

Angewandtes Verfahren:

☒ Waschen und Siebung☐ Trockensiebung

Gesteinskörnung

Gesamtrockenmasse:

Trockenmasse nach dem Waschen:

Feinanteile einschl. Auffangschale:

	0/2	2/8	8/16	16/32	
[g]	324,6	854,2	2848,8	5156,8	5138,8
[g]	323,3	852,3	2830,1	5139,7	5121,4
[%]	0,4	0,2	0,7	0,4	

Feine Gesteinskörnung **Sand 0/2** Σ Rückstand = 323,3

Siebweite [mm]	Schale	0,063	0,125	0,25	0,5	1	2	2,8	4
Rückstand [g]	0,1	3,2	39,3	147,0	91,4	28,9	11,2	1,5	0,7
Σ Durchgang [%]		-	1	14	59	87	96	99	100
typ. Kornzus. [%] *		< 3		14		88	94	99	100
Grenzwerte [%]							85-99	95-100	100

Grobe Gesteinskörnung **2/8** Σ Rückstand = 852,0

Siebweite [mm]	Schale	0,063	1	2	4	5,6	8	11,2	16
Rückstand [g]	0,1	1,9	1,8	134,4	219,7	382,3	111,8	0,0	0,0
Σ Durchgang [%]		-	0	1	16	42	87	100	100
Grenzwerte [%]			0-5	0-20			85-99	98-100	100

Grobe Gesteinskörnung **8/16** Σ Rückstand = 2830,0

Siebweite [mm]	Schale	0,063	4	8	11,2	16	22,4	31,5
Rückstand [g]	1,3	20,5	110,6	1167,2	1396,0	134,4	0,0	0,0
Σ Durchgang [%]		-	1	5	46	95	100	100
Grenzwerte [%]			0-5	0-20		85-99	98-100	100

Grobe Gesteinskörnung **16/32** Σ Rückstand = 5137,9 5121,3

Siebweite [mm]	Schale	0,063	8	16	22,4	31,5	45	63
Rückstand 1 [g]	2,5	14,4	266,8	2419,5	2192,8	241,9	0,0	0,0
Rückstand 2 [g]	2,7	13,1	244,4	1960,2	2800,6	100,3	0,0	0,0
Σ Durchgang [%]		-	1	6	48	97	100	100
typ. Kornzus. [%] *			1	10	60	100		
Grenzwerte [%]			0-5	0-20	-	85-99	98-100	100

Organische Bestandteile nach DIN EN 1744-1

Feine Gesteinskörnung

Sand 0/2☒ heller als die Bezugslösung**Fachhochschule Köln - Fak. 06 - Bauingenieurwesen und Umwelttechnik**

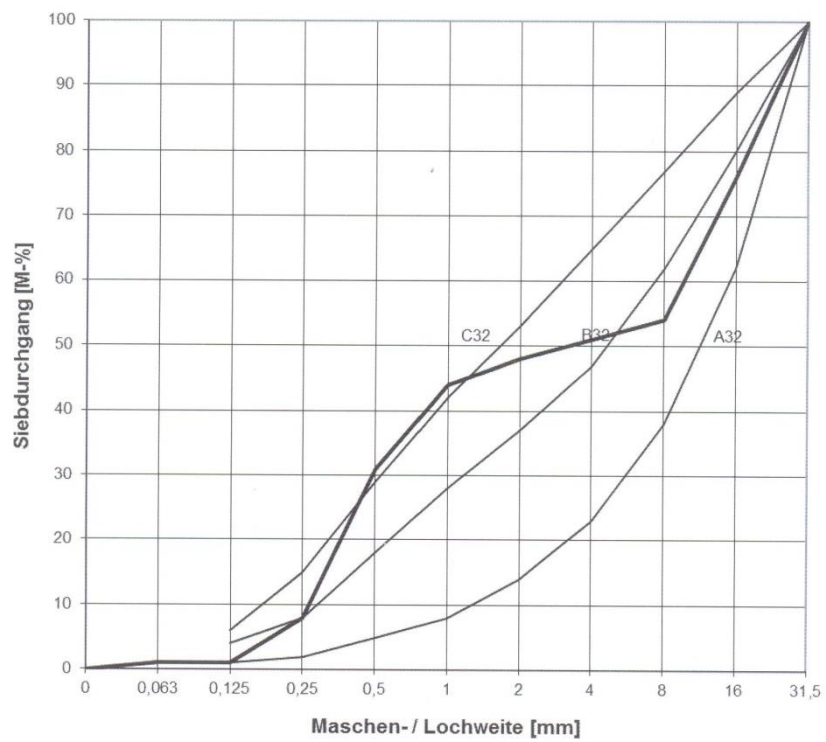
Betzdorfer Strasse 2, 50679 Köln

Tel.: 0221/8275-2801 Fax: 8275-2799

(* gemäß Sortenverzeichnis vom 06.04.2009)

Köln, den

Siebliendiagramm Korngemisch 0/32:



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Акт испытания бетонной смеси

Frischbetonprüfung

Allgemeine Angaben zur Herstellung	
Herstellungsort:	Baustofflabor HS Bochum
Expositionsklasse:	XD3, XF4
Betonfestigkeitsklasse:	C 35/45
Konsistenzbereich:	F1
Datum/Uhrzeit:	4.09.2013

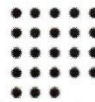
Frischbetonprüfungen	
Probekörperkennzeichnung	
Luft-/Frischbetontemperatur °C	20°C
Ausbreitmaß mm	340
Verdichtungsmaß [-]	1,29
Luftgehalt, LP-Topf Vol-%	1,5
Masse Form (leer) kg	4,72
Masse Form+Beton kg	23,52
Masse Beton kg	18,8
Volumen Form dm ³	8
Rohdichte kg/dm ³	2,35

Wasserzementwert (Darrversuch)	
Betonmasse feucht kg	
Betonmasse trocken kg	
Wassermasse kg	
Gesamtwassergehalt kg/m ³	
Kernfeuchtegehalt kg/m ³	
Wirksamer Wassergehalt kg/m ³	
Wasserzementwert w/z	

Auswertung		
	Soll	Ist
Ausbreitmaß mm	≤ 340	340
Verdichtungsmaß [-]	1,45... 1,26	1,29
Luftgehalt, LP-Topf Vol-%	1,5	1,5
Rohdichte kg/dm ³	2,38	2,35

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Акты испытаний мелкозернистого бетона на сжатие



Festbetonprüfung

Niederlassung ¹⁾ / Werk ¹⁾ / Baustelle ¹⁾				
Angaben des Auftraggebers				
Auftraggeber: <u>N. NIKOLAIKO</u>		Tel.Nr.: <u>01533 9679679</u>		
Bauwerk:		Probekörper: <u>150 x 150 x 150</u>		Lieferschein:
Eignungsprüfung ¹⁾ / Güteprüfung ¹⁾ / Erhärtungsprüfung ¹⁾ Probekörper und deren Abmessungen:				
Probekörper-Kennzeichnung		<u>MO.1</u>	<u>MO.2</u>	<u>MO.3</u>
Mischungsberechnung ¹⁾				
Betonart ¹⁾				
Festigkeitsklasse C		<u>35/40</u>	<u>35/40</u>	<u>35/40</u>
Konsistenzmaß a ¹⁾ / v ¹⁾				
TB-Werk / Lieferschein Nr.				
Bauteil				
Probekörper-Herstelldatum		<u>04.09.2013</u>	<u>04.09.2013</u>	<u>04.09.2013</u>
Probekörper-Herstellort		<u>FH-Köln</u>		
Probekörper herstellt von		<u>Hr. L. Wamburger, Fr. N. Gaj's</u>		
Prüfalter (Soll)		<u>28</u> Tage	<u>28</u>	<u>28</u>
Lagerung bis zur Einlieferung: <u>28</u> Tage in Wasser beiC° und Tag an der Luft beiC°				
		<u>FH-Köln</u>	<u>04.09.2013</u>	<u>N. Gaj's</u>
		(Ort)	(Tag)	(Unterschrift)
Feststellungen der Prüfstelle				
Tag der Anlieferung:		Angenommen von :		
Äußere Beschaffenheit / Ebenflächigkeit				
Lagerung nach der Einlieferung Tage in Wasser beiC° und Tag an der Luft beiC°				
Probekörper-Kennzeichnung		<u>MO</u>		
Prüf.-Nr.				
Prüfdatum <u>2.10.2013</u>		<u>MO.1</u>	<u>MO.2</u>	<u>MO.3</u>
Betonalter ²⁾ <u>28</u> Tage				
Masse (Gewicht)		kg	<u>7,81</u>	<u>7,78</u>
Abmessungen		Seite a	<u>148,2</u>	<u>149,4</u>
		Seite b	<u>149,3</u>	<u>148,0</u>
		Höhe h	<u>149,5</u>	<u>149,5</u>
Volumen V		dm ³	<u>3,30</u>	<u>3,30</u>
Rohdichte		einzel	kg/dm ³	<u>2,37</u>
		im Mittel	kg/dm ³	<u>2,35</u>
Fläche A		mm ²	<u>22126,26</u>	<u>22114,2</u>
Höchstlast F		kN	<u>1500</u>	<u>1437</u>
Druckfestigkeit f _{ck,cube} F/A		einzel	N/mm ²	<u>67,79</u>
		im Mittel	N/mm ²	<u>65,11</u>
Druckfestigkeit f _{ck,cube}		N/mm ²		
Druckfestigkeit f _{ck,cube}		N/mm ²		
Erläuterungen:				
		<u>FH-Köln</u>	<u>2.10.2013</u>	<u>N. Gaj's</u>
		(Ort)	(Tag)	(Unterschrift)

¹⁾ Nichtzutreffendes streichen

²⁾ Nach Angaben des Auftraggebers

FACHHOCHSCHULE KÖLN
LABORATORIUM FÜR
SCHALL- UND WÄRMESCHUTZ

FACHHOCHSCHULE KÖLN
LABORATORIUM FÜR
SCHALL-UND WÄRMESCHUTZ

Fachbereich Bauingenieurwesen
Prüfungsprotokoll



Fachhochschule Köln
Cologne University of Applied Sciences

Festbetonprüfung

Niederlassung ¹⁾ / Werk ¹⁾ / Baustelle ¹⁾				
.....				
Angaben des Auftraggebers				
Auftraggeber: <i>N. N. Karmak</i>		Tel.Nr.: <i>015.77.967.9679</i>		
Bauwerk:		Probekörper: <i>150x150x150</i> Lieferschein:		
Eignungsprüfung ¹⁾ / Güteprüfung ¹⁾ / Erhärtungsprüfung ¹⁾ Probekörper und deren Abmessungen:				
Probekörper-Kennzeichnung		<i>M2.1</i>	<i>M2.2</i>	<i>M2.3</i>
Mischungsberechnung ¹⁾				
Betonsorte ¹⁾				
Festigkeitsklasse	C	<i>35/40</i>	<i>35/40</i>	<i>35/40</i>
Konsistenzmaß a ¹⁾ / v ¹⁾				
TB-Werk / Lieferschein Nr.				
Bauteil				
Probekörper-Herstelldatum		<i>04.09.2013</i>	<i>04.09.2013</i>	<i>04.09.2013</i>
Probekörper-Herstellort			<i>FH-Köln</i>	
Probekörper herstellt von		<i>Mr. L. Wasserburger, Fr. N. Gay's</i>		
Prüfalter (Soll)	Tag	<i>28</i>	<i>28</i>	<i>28</i>
Lagerung bis zur Einlieferung: Tage in Wasser C° und Tag an der Luft bei C°				
		<i>FH-Köln</i>	<i>04.09.2013</i>	<i>Wasser</i>
		(Ort)	(Tag)	(Unterschrift)
Feststellungen der Prüfstelle				
Tag der Anlieferung:		Angenommen von:		
Äußere Beschaffenheit / Ebenflächigkeit				
Lagerung nach der Einlieferung: Tage in Wasser bei C° und Tag an der Luft bei C°				
Probekörper-Kennzeichnung		<i>M2</i>		
Prüf.-Nr.		<i>M2.1</i>	<i>M2.2</i>	<i>M2.3</i>
Prüfdatum	<i>2.10.2013</i>			
Betonalter ²⁾	<i>28</i>	Tag	<i>28</i>	<i>28</i>
Masse (Gewicht)		kg	<i>7,92</i>	<i>7,80</i>
Abmessungen	Seite a	mm	<i>150</i>	<i>149,5</i>
	Seite b		<i>149,6</i>	<i>147,8</i>
	Höhe h		<i>149,6</i>	<i>149,8</i>
Volumen V		dm ³	<i>3,4</i>	<i>3,3</i>
Rohdichte	einzel	kg/ dm ³	<i>2,33</i>	<i>2,36</i>
	im Mittel	kg/ dm ³		<i>2,35</i>
Fläche A		mm ²	<i>22440</i>	<i>22096,1</i>
Höchstlast F		kN	<i>1568</i>	<i>1539</i>
Druckfestigkeit f _{ck,cube} F/A	einzel	N/mm ²	<i>69,9</i>	<i>70,6</i>
	im Mittel	N/mm ²		<i>71,3</i>
Druckfestigkeit f _{ck,cube}		N/mm ²		<i>70,6</i>
Druckfestigkeit f _{ck,cube}		N/mm ²		
Erläuterungen:				
		<i>FH-Köln</i>	<i>2.10.2013</i>	<i>N. Gay's</i>
		(Ort)	(Tag)	(Unterschrift)

¹⁾ Nichtzutreffendes streichen

²⁾ Nach Angaben des Auftraggebers

FACHHOCHSCHULE KÖLN
LABORATORIUM FÜR
SCHALL-UND WÄRMESCHUTZ

Fachbereich Bauingenieurwesen
Prüfungsprotokoll



Fachhochschule Köln
Cologne University of Applied Sciences

Festbetonprüfung

Niederlassung ¹⁾ / Werk ¹⁾ / Baustelle ¹⁾				
Angaben des Auftraggebers				
Auftraggeber: <u>N. Nikonenko</u>		Tel.Nr.: <u>01577 9629679</u>		
Bauwerk:		Probekörper: <u>150x150x150</u>		Lieferschein:
Eignungsprüfung ¹⁾ / Güteprüfung ¹⁾ / Erhärtungsprüfung ¹⁾ Probekörper und deren Abmessungen:				
Probekörper-Kennzeichnung		<u>M3.1</u>	<u>M3.2</u>	<u>M3.3</u>
Mischungsberechnung ¹⁾				
Betonart ¹⁾				
Festigkeitsklasse		<u>C</u>	<u>35/40</u>	<u>35/40</u>
Konsistenzmaß a ¹⁾ / v ¹⁾				
TB-Werk / Lieferschein Nr.				
Bauteil				
Probekörper-Herstelldatum		<u>04.09.2013</u>	<u>04.09.2013</u>	<u>04.09.2013</u>
Probekörper-Herstellort		<u>FH-Köln</u>		
Probekörper herstellt von		<u>Hr. L. Wasserkunze, fr. N. Gaj's</u>		
Prüfalter (Soll)		Tag		
Lagerung bis zur Einlieferung: Tage in Wasser C° und Tag an der Luft bei C°				
		<u>FH-Köln</u>	<u>04.09.2013</u>	<u>W. Gaj's</u>
		(Ort)	(Tag)	(Unterschrift)
Feststellungen der Prüfstelle				
Tag der Anlieferung:		Angenommen von:		
Äußere Beschaffenheit / Ebenflächigkeit				
Lagerung nach der Einlieferung <u>28</u> Tage in Wasser bei <u>22</u> C° und Tag an der Luft bei C°				
Probekörper-Kennzeichnung		<u>M3</u>		
Prüf.-Nr.		<u>M3.1</u>	<u>M3.2</u>	<u>M3.3</u>
Prüfdatum <u>2.10.2013</u>				
Betonalter ²⁾		<u>28</u>	<u>28</u>	<u>28</u>
Masse (Gewicht)		<u>8,05</u>	<u>7,84</u>	<u>7,89</u>
Abmessungen	Seite a	<u>150</u>	<u>149,7</u>	<u>149,8</u>
	Seite b	<u>150</u>	<u>149,1</u>	<u>151,4</u>
	Höhe h	<u>149,8</u>	<u>149,6</u>	<u>149,6</u>
Volumen V		<u>3,37</u>	<u>3,3</u>	<u>3,4</u>
Rohdichte	einzel	<u>2,39</u>	<u>2,38</u>	<u>2,32</u>
	im Mittel	<u>2,36</u>		
Fläche A		<u>22500</u>	<u>22306,3</u>	<u>22424,66</u>
Höchstlast F		<u>1422</u>	<u>1442</u>	<u>1495</u>
Druckfestigkeit f _{ck,cube} F/A	einzel	<u>63,2</u>	<u>64,5</u>	<u>65,8</u>
	im Mittel	<u>64,5</u>		
Druckfestigkeit f _{ck,cube}		<u>64,5</u>		
Druckfestigkeit f _{ck,cube}		<u>64,5</u>		
Erläuterungen:				
		<u>FH-Köln 21.09.2013</u>	<u>N. Gaj's</u>	
		(Ort)	(Tag)	(Unterschrift)

¹⁾ Nichtzutreffendes streichen

²⁾ Nach Angaben des Auftraggebers

FACHHOCHSCHULE KÖLN
LABORATORIUM FÜR
SCHALL- UND VIB. MESSTECHN.