

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

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск, 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)».

**Научные руководители:**

*Бердов Геннадий Ильич*

доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации;

*Ильина Лилия Владимировна*

доктор технических наук, доцент

**Официальные оппоненты:**

*Саркисов Юрий Сергеевич*

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии, ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно - строительный университет»;

*Чулкова Ирина Львовна*

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Строительные материалы и специальные технологии», ФГБОУ ВПО «Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия (СибАДИ)».

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Защита состоится «18» ноября 2014 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО «Национальном исследовательском Томском политехническом университете» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корпус 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национального исследовательского Томского политехнического университета» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.269.08,  
доктор технических наук, доцент



Т.С. Петровская

### **Актуальность темы**

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 высокодисперсный ( $S_{\text{уд}} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) цемент. С целью повышения его свойств в состав вводили высокодисперсные минеральные добавки (золу-уноса, известняковую муку, микрокремнезем).

Диссертация выполнена в соответствии с тематическим планом научно-исследовательской работы Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин) по направлению 6 «Разработка новых строительных материалов и ресурсосберегающих технологий их производства», тема 6.2.5.8.1 «Использование минеральных микронаполнителей в технологии бетона».

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 высокодисперсных минеральных добавок (золы-уноса, известняка, микрокремнезёма).

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- исследовать химический, фазовый и гранулометрический составы минеральных добавок (золы-уноса, известняковой муки, микрокремнезёма);

- 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.

### **Научная новизна**

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 среднеповерхностный размер их 1,1 мкм, оптимальное количество добавки составляет 1,5 % мас. Оптимальное количество известняковой муки, содержащей 97 %  $\text{CaCO}_3$  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**

Предложен состав мелкозернистого бетона с использованием цемента с удельной поверхностью  $525 \text{ м}^2/\text{кг}$  и введением 7 % мас. из-

вестняковой муки с удельной поверхностью  $850 \text{ м}^2/\text{кг}$ , обеспечивающей увеличение прочности при сжатии на 12 % (до 73 МПа) и повышение стойкости к действию агрессивной среды

Предложен состав мелкозернистого бетона с введением 1,5 % мас. добавки золы-уноса с удельной поверхностью  $740 \text{ м}^2/\text{кг}$ , что обеспечивает увеличение прочности при сжатии на 8,5 % (до 70,6 МПа) и повышение его коррозионной стойкости.

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

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования высокодисперсных минеральных добавок (золы-уноса, микрокремнезема, известняковой муки) методом лазерной гранулометрии и их фазового состава методом РФА.

2. Влияние количества введенных высокодисперсных добавок (золы-уноса, микрокремнезема, известняковой муки) на прочность цементного камня из высокодисперсного цемента ( $S_{\text{уд}} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$ )

3. Результаты исследования влияния гомогенизации системы на свойства цементного камня.

4. Данные по стойкости цементного камня к действию агрессивной среды – раствора азотной кислоты с концентрацией 1; 3; 5 и 10 % мас.

5. Результаты опробования оптимального количества исследованных добавок в составе бетона.

#### **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 предоставлены 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 эф-

фактивное использование местных ресурсов в строительстве» - Стройсиб 2013, Новосибирск, 2013; VI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства», Новосибирск НГТУ, 2013.

### **Публикации**

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

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста и состоит из 4 глав и основных выводов по работе, содержит 26 рисунков, 46 таблиц и приложения. Список литературы насчитывает 126 источников.

*Автор выражает благодарность профессору Университета прикладных наук г. Кёльн (FH Köln), Германия, д-ру инж. Петеру Либлангу за ценные советы и постоянную поддержку при выполнении работы.*

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дано обоснование выбора темы, определены цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

**Первая глава** «*Повышение прочности цементных материалов введением минеральных добавок (Аналитический обзор)*» содержит анализ современного состояния исследований по применению дисперсных материалов при получении бетона. Этому вопросу посвящены многочисленные работы российских и зарубежных исследователей: Ю.М. Баженова, Ю. М. Бутта, В.В. Тимашева, В.К. Козловой, И.Л. Чулковой, В. И. Верещагина, И. Н. Ахвердова, Г. И. Овчаренко, Ю. С. Саркисова, У. Людвиг, Р. Кондо, М. Даймона, В. С. Рамачандрана, Г.А. Калоусека и многих других.

Целесообразность использования тонкодисперсного техногенного и природного сырья при изготовлении строительных материалов обусловлена как требованием повышения качества строительных материалов, так и необходимостью утилизации многотоннажных отходов производства (золошлаковых смесей, пылей уноса, шлаков, отходов обогащения, вскрышных пород и т. д.). Минеральные добавки оказывают уплотняющее действие на структуру строительных материалов, особенно в случае многокомпонентных составов вяжущего.

На основе анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования

**Во второй главе «Методы исследования. Исследованные материалы»** приведены данные по составам и свойствам использованных материалов и методам исследования их структуры.

Основная часть экспериментов проведена в лаборатории строительных материалов Университета прикладных наук г. Бохум и в лаборатории строительных материалов при Университете прикладных наук г. Кёльн, ФРГ, земля Северный Рейн – Вестфалия.

В работе использован цемент марки СЕМ I 52,5 R (ft), производимый концерном Хайдельберг Цемент (Heidelberg Cement Group) в Федеративной Республике Германия (табл. 1, 2). В соответствие со стандартами ФРГ, цемент марки СЕМ I относится к группе цементов с высоким содержанием портландцементного клинкера 95-100 %, классом прочности 52,5, с высокой прочностью в раннем возрасте твердения.

Удельная поверхность цемента по воздухопроницаемости, обеспечиваемая изготовителем, составляет  $525 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Таблица 1

Химический состав цемента							
Вязущее	Содержание компонентов, мас. %						
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	П.п.п
СЕМ I 52,5 R	1,31	3,24	63,4	0,73	19,91	3,12	1,67

Таблица 2

Минеральный состав цемента				
Вязущее	Минералогический состав, % мас.			
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
СЕМ I 52,5 R	54	25	12	9

Зола-уноса представляет собой тонкодисперсный материал (табл. 3), состоящий в основном из сферических стеклообразных частиц, полученный при сжигании каменного угля блока С электростанции Кнеппер Preussen Elektra Kraftwerke AG & Co в Дортмунде (ФРГ). Химический состав золы-уноса представлен оксидами Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 4)

Фазовый состав золы-уноса включает, главным образом, алюмосиликатное стекло, а также кварц, муллит. Истинная плотность  $2380 \text{ кг/м}^3$ , насыпная плотность  $1050 \text{ кг/м}^3$ .

Таблица 3

## Свойства золы-уноса EFA-Füller® KM/C

Потери массы при прокаливании, %	1,98
Доля зерен $\geq 45$ мкм, %	17,00
Содержание свободного CaO, %	0,17
Содержание SO <sub>3</sub> , %	0,89
Содержание Cl, %	< 0,01
Содержание Na <sub>2</sub> O, %	3,65

Таблица 4

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

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

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

Известняковая мука производится фирмой Heidelberg Cement AG, на заводе Kalkwerk Istein. Известняк является осадочной горной породой и состоит в основном из карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>).

Мелкий наполнитель поставлен фирмой Limbach Franze.K. Он представляет собой кварцевый песок, фракции свыше 0 до 2 мм.

Крупный наполнитель поставлен фирмой Limbach Franze.K. Он представляет собой известняковый щебень, фракции 2-8 мм.

Для контроля дисперсности порошков в работе использован лазерный анализатор типа PRO-7000 фирмы Seishin Enterprice Co., LTD, Токуо, обеспечивающий определение размеров частиц в пределах от 1 до 192 мкм по 16 интервалам значений.

Химический состав цемента и добавок определен методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной аргонной плазме (ИСП-МС). Использован атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой марки «Optima 2100 DV» Фирма «Perkin Elmer Inc» США.

Рентгенофазовое исследование проведено на автоматизированном порошковом дифрактометре Shimadzu XRD 7000S ( $R = 200$  мм, CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов  $2\theta$  от 10 до 70°, с шагом сканирования углов 0,03°  $2\theta$ , время накопления в точке 1 с. Дифференциально-термические и термогравиметрические исследования выполнялись на

дериватографе DTG 60H фирмы «Shimadzu», Япония при скорости нагрева образцов 10 °С/мин.

Определение густоты цементного теста проводилось в соответствии с DIN EN 196-3 при помощи прибора Вика с цилиндрическим пестиком. Содержание воды при нормальной густоте цементного теста составило для цемента СЕМ I 52,5 R (ft) 31 %.

В случае введения высокодисперсных минеральных добавок очень важно их равномерное распределение по объему, особенно при изготовлении мелкозернистых и тяжелых бетонов. Гомогенизация цемента с добавками проводилась в установке Лос-Анджелес (LA-Gerät).

Определение предела прочности при сжатии произведено на образцах цементного камня с размерами 40×40×40 мм, изготовленных при В/Ц=0,31 и образцах мелкозернистого бетона с размерами 40×40×160 мм и 150×150×150 мм.

**В третьей главе «Повышение прочности цементного камня при введении высокодисперсных минеральных добавок»** приведены результаты исследования дисперсности, структуры минеральных добавок, их влияния на прочность цементного камня.

Взаимодействие добавок с частицами вяжущего осуществляется в зоне контакта этих компонентов. Оптимальная концентрация соответствует случаю, когда частица добавки со всех сторон плотно окружена частицами вяжущего вещества. Меньшее количество добавок приведет к снижению эффективности их действия. При большем их содержании возможны прямые контакты между частицами добавок, что также снизит эффективность их влияния.

Оценка оптимального количества минеральной осуществлена следующим образом. В случае, если диаметры частиц добавки ( $D_D$ ) и цемента ( $D_C$ ) и значения их плотности ( $\rho_D$ ,  $\rho_C$ ) значительно различаются, для расчета массовой доли добавки ( $n_D$ ) использована формула:

$$n_D = \frac{\frac{\pi D_D^3}{6} \cdot \rho_D}{k \cdot \frac{\pi D_C^3}{6} \cdot \rho_C} = \frac{1}{k} \cdot \frac{D_D^3 \cdot \rho_D}{D_C^3 \cdot \rho_C},$$

где  $k$  - координационное число.

Средний диаметр частиц вяжущего и добавки целесообразно определять по экспериментальным значениям удельной поверхности, данным гранулометрического анализа. Координационное число  $k$  можно ориентировочно оценить по отношению диаметров частиц вяжущего и добавки в соответствии правилом Полинга.

В соответствии с приведенной выше оценкой, с учетом твердости введённых добавок и результатов, полученных ранее на портландцементе с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ , количество введённых добавок в нашем случае изменялось в пределах: зола-уноса и микрокремнезём – 1; 1,5; 2; 2,5 и 3 % от массы цемента; известняковая мука – 2; 5; 7; 9 и 11 % от массы цемента.

Важными, по нашему мнению, являются энергетические характеристики добавки. К их числу можно отнести удельную энтальпию образования соединений и их удельную энтропию.

Результаты лазерного гранулометрического анализа микрокремнезема, золы-уноса и известняковой муки приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты лазерного гранулометрического исследования дисперсности добавок

Характеристики дисперсности	Микрокремнезём	Зола-уноса	Известняковая мука	
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$	13 590	19 260	23 110	
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	523	742	856	
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

Удельные термодинамические свойства соединений, входящих в состав добавок:  $\text{SiO}_2$  (микрокремнезём);  $\text{CaCO}_3$  (известняковая мука);  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (зола-уноса); близки к соответствующим свойствам  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . В данном случае следует ожидать хорошую энергетическую совместимость минеральных добавок и цементного камня.

При приложении внешней нагрузки происходит перераспределение напряжений между компонентами рассматриваемой системы, т.е. цементным камнем и материалом добавок. Предпочтительнее использовать наполнители, обладающие более высоким значением модуля упругости. Этому соответствует более высокое значение твердости добавки. К числу таких добавок можно отнести золу-уноса, основны-

ми структурными элементами которой являются кварц, муллит, стекло, а также микрокремнезём.

Кальцит, составляющий основу известняковой муки, имеет достаточно малую твердость – 3 по шкале Мооса. Она значительно меньше, чем у цементного камня. В данном случае трудно ожидать эффективное микроармирование цементного камня, и действие добавки обусловлено, по-видимому, упрочнением контактной зоны.

Следует отметить, что скорость набора прочности во всех рассмотренных случаях примерно одинакова (табл. 6), формирование структуры цементного камня происходит аналогично.

Таблица 6

Прочность при сжатии (в % от 28суточной) цементного камня 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

В случае портландцемента высокой дисперсности ( $S_{уд} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) оптимальная добавка микрокремнезема со среднеобъемным размером частиц равным 7,5 мкм и с среднеповерхностным размером зерен 2,9 мкм значительного влияния на прочности цементного камня не оказывает. Прочность при сжатии при этом возрастает на 3 % (рис. 1), то есть существенного влияния данная добавка на прочность цементного камня не оказывает.

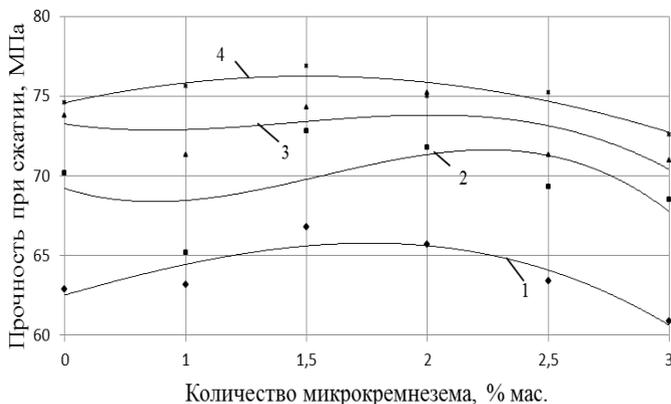


Рис. 1. Зависимость прочности цементного камня от количества микрокремнезема и продолжительности твердения:

1 кривая – 3 суток; 2 кривая – 7 суток; 3 кривая – 14 суток; 4 кривая – 28 суток

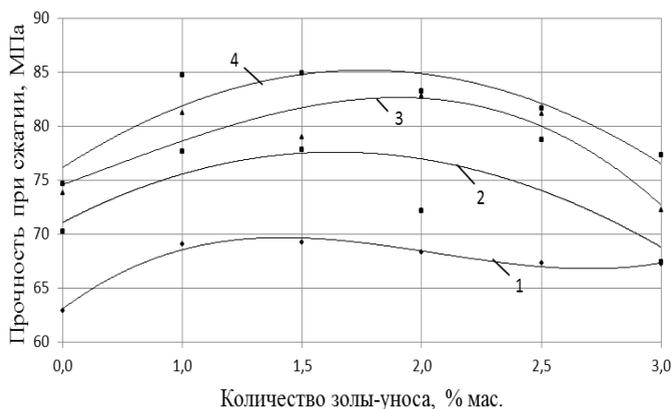


Рис. 2. Зависимость прочности цементного камня от количества золы-уноса и продолжительности твердения:

1 кривая – 3 суток; 2 кривая – 7 суток; 3 кривая – 14 суток; 4 кривая – 28 суток

При введении в высокодисперсный цемент добавки золы-уноса, основными фазами которой является муллит, кварц 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 % (рис. 2).

Оптимальное количество добавки известняковой муки, имеющей среднеобъемный размер частиц 7,5 мкм и среднеповерхностный раз-

мер 0,9 мкм, в высокодисперсный цемент равно 7 %. При этом прочность цементного камня при сжатии возрастает на 15 % (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость прочности цементного камня от количества известняковой муки и продолжительности твердения:  
1 кривая – 3 суток; 2 кривая – 7 суток; 3 кривая – 14 суток; 4 кривая – 28 суток

**В четвертой главе «Влияние высокодисперсных минеральных добавок на свойства бетона»** приведены результаты исследования механической прочности бетона и коррозионной стойкости мелкозернистого бетона.

Расчет состава бетонной смеси для изготовления образцов проводился в соответствии с требованиями, предъявляемыми к строительным конструкциям в ФРГ. Ее состав для 1 м<sup>3</sup>: песок фракции 0-2 мм – 734,7 кг; щебень фракции 2-8 мм – 1102 кг; цемент – 378 кг; вода – 170 л. Для оценки коррозионной стойкости бетона, содержащего оптимальное количество исследованных добавок, испытаны образцы размерами 40×40×160 мм в возрасте 28 суток. Они подверглись действию растворов азотной кислоты, как одного из наиболее агрессивных агентов. При действии HNO<sub>3</sub> на цементный камень происходит вымывание соединений кальция вследствие образования нитрата Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, хорошо растворимого в воде. Его растворимость выше, чем у хлорида, сульфата и карбоната кальция.

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

Изменение прочности имеет иной характер. При концентрации растворов кислоты от 1 до 5 % предел прочности при изгибе возрастает по сравнению с образцами, выдержанными в воде (табл. 7).

Таблица 7

Предел прочности при изгибе и сжатии мелкозернистого бетона после воздействия раствора азотной кислоты в течение 28 суток

Вид и количество добавки	Прочность при изгибе, МПа					Прочность при сжатии, МПа				
	Концентрация кислоты, % мас.					Концентрация кислоты, % мас.				
	0	1	3	5	10	0	1	3	5	10
Без добавок	9,3	10,1	9,7	9,7	6,9	72,4	73,5	69,6	62,6	40,2
Известняковая мука, 7 % мас.	9,3	10,0	9,7	9,4	6,9	73,3	77,5	68,6	58,8	34,0
Зола-уноса, 1,5 % мас.	9,4	10,4	10,1	5,6	6,5	70,6	80,6	68,8	59,5	36,4
Микрокремнезем, 1,5 % мас.	8,9	11,2	9,92	10,1	7,5	60,7	81,5	70,7	55,4	37,7

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 % и наиболее существенно при введении добавки микрокремнезема.

Увеличение прочности образцов при действии 1 % раствора азотной кислоты может быть обусловлено вымыванием портландита, что приводит к дополнительной гидратации цемента. Повышение стойкости образцов, содержащих минеральные микронаполнители, может определяться упрочнением структуры цементного камня, что подтверждается результатами дифференциально-термического анализа (табл. 8 и рис. 4-7) цементного камня в возрасте 28 суток, показывающими смещение эндоэффектов в область более высоких температур при ведении исследованных добавок.

Таблица 8

Результаты комплексного термического анализа цементного камня с добавками

Вид и количество, % мас., добавок	1-й эндоэффект		2-й эндоэффект		3-й эндоэффект		Общие потери массы, %
	температура, °С	потеря массы, %	температура, °С	потеря массы, %	температура, °С	потеря массы, %	
Без добавок	125	9,0	495	3,5	740	0,8	19,4
Микрокремнезем, 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
Известняковая мука, 7	130	10,2	510	3,4	773	0,8	23,5

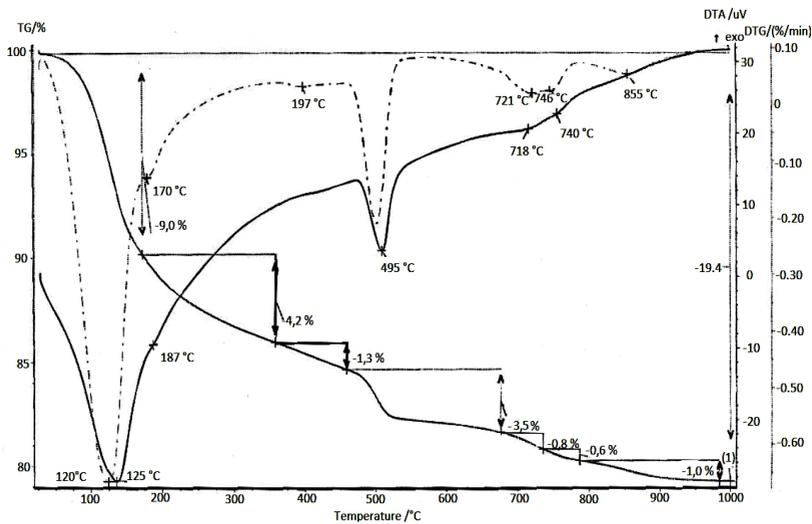


Рис. 4. Кривые комплексного термического анализа цементного камня без добавок

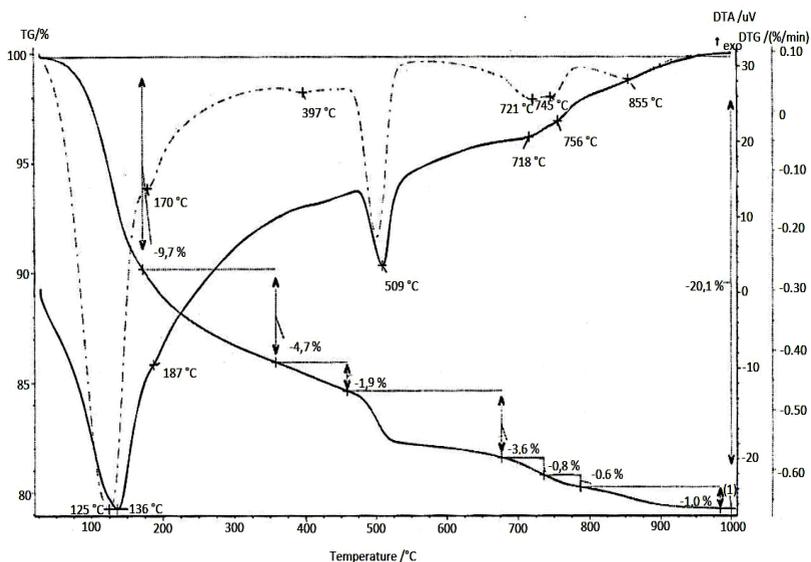


Рис. 5. Кривые комплексного термического анализа цементного камня с добавлением 1,5 % микрокремнезема

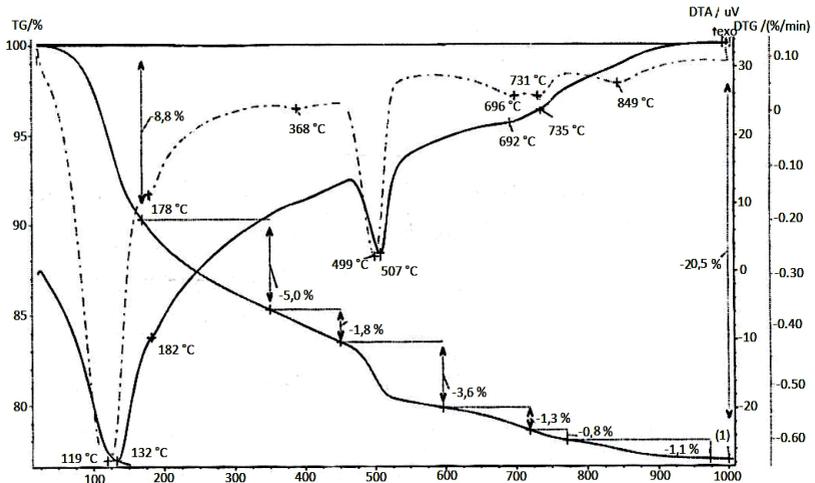


Рис. 6. Кривые комплексного термического анализа цементного камня с добавлением 1,5 % золы-уноса

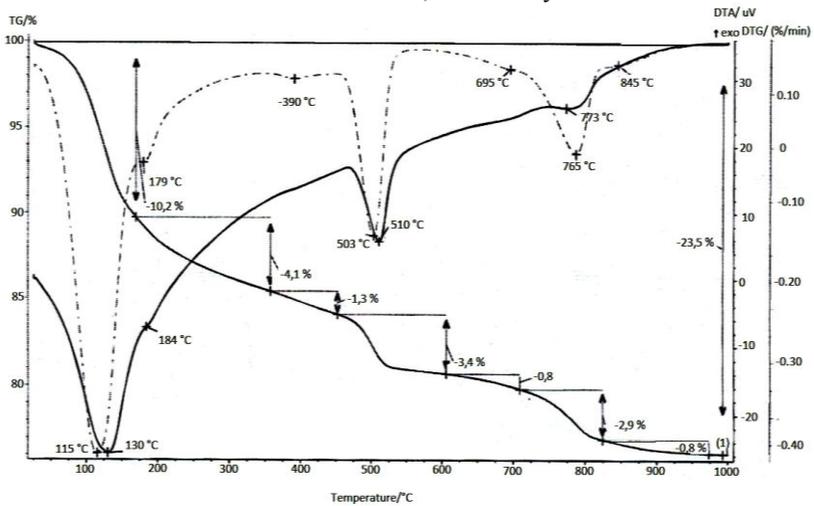


Рис. 7. Кривые комплексного термического анализа цементного камня с добавлением 7 % мас. известняковой муки

В области второго эндозффекта температуры их и потери 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.

## Основные выводы

1. Повышение прочности цементного камня при введении минеральных добавок обусловлено как дисперсностью цемента, так и гранулометрическим составом добавок. При этом четко прослеживается оптимальное содержание добавок, соответствующее максимальной прочности цементного камня.

2. Оптимальное количество добавки золы-уноса, имеющей средне-объемный размер зерен 9,7 мкм и среднеповерхностный размер зерен 1,8 мкм, в высокодисперсный цемент ( $S_{уд} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) составляет 1,5 % мас. При этом прочность цементного камня возрастает на 11 %.

3. При использовании портландцемента высокой дисперсности добавка микрокремнезема со среднеобъемным размером частиц равным 7,5 мкм и с среднеповерхностным размером зерен 2,9 мкм значительного влияния на прочность цементного камня не оказывает.

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 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 является практически одинаковой.

6. При наличии в составе высокодисперсных минеральных добавок, которые могут являться подложками для кристаллизации новообразований, 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, соответствующей разложению гидратных новообразований.

7. Введение высокодисперсных минеральных добавок (известняковая мука, зола-унос, микрокремнезем) способствует повышению стойкости мелкозернистого 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 %.

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

**Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях**

**Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК**

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Бердов Г.И. Повышение прочности материалов из тонкодисперсного цемента введением техногенных минеральных микронаполнителей / Г.И. Бердов, Н.И. Никоненко, А.Н. Машкин. - Строительные материалы. - №5, 2014. - С. 52-55.

**Публикации в других изданиях**

5. 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.
6. **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.
7. 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.
8. Бердов Г. И. Повышение свойств композиционных строительных материалов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, **Н.И. Никоненко**, Н.О. Гичко // Стройпрофи, 2012. №8.-С. 49-53.
9. Berdov G.I. Die Verbesserung der Eigenschaften von Kompositionsbaustoffen / G.I. Berdov, L.W.Ilina, **N.I. Nikonenko** // Stroi-profi, 2012.-S. 51,53.
10. 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 // Стройпрофи, 2012, №2 – С.26-29; №3 – С. 24-27.