

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 «25» 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 (зола-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 % 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 (зола-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 ($S_{уд} = 525 \text{ м}^2/\text{кг}$)

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-

фективное 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 CEM I 52,5 R (ft), производимый концерном Хайдельберг Цемент (Heidelberg Cement Group) в Федеративной Республике Германия (табл. 1, 2). В соответствии со стандартами ФРГ, цемент марки CEM 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 воздухонепроницаемости, обеспечиваемая изготовителем, составляет $525 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Таблица 1

Химический состав цемента							
Вязущее	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

Минеральный состав цемента				
Вязущее	Минералогический состав, % мас.			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
CEM 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 Fe₂O₃, CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ (табл. 4)

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

Таблица 3

Свойства золы-уноса EFA-Füller® KM/C

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

Таблица 4

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-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 (CaCO₃).

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 α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 10 до 70°, с шагом сканирования углов 0,03° 2θ , 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 (ρ_D , ρ_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 введенных добавок и результатов, полученных ранее на портландцементе с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{кг}$, количество введенных 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		Микро-кремнезём	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: SiO_2 (микрокремнезём); 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.

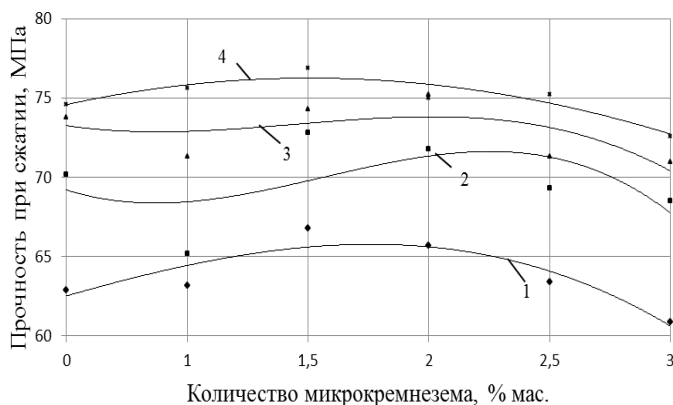


Рис. 1. Зависимость прочности цементного камня от количества микрокремнезема и продолжительности твердения:

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

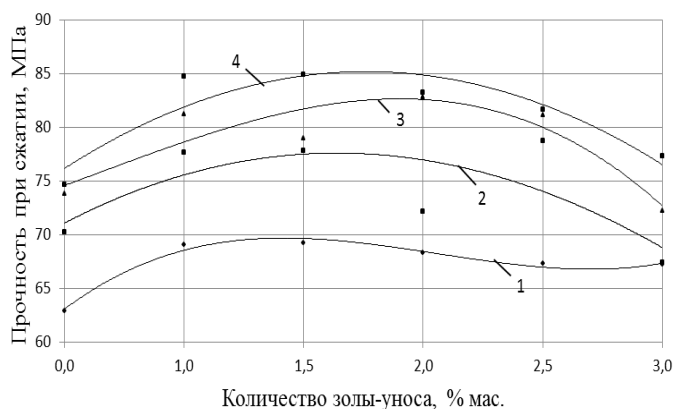


Рис. 2. Зависимость прочности цементного камня от количества золы-уноса и продолжительности твердения:

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).

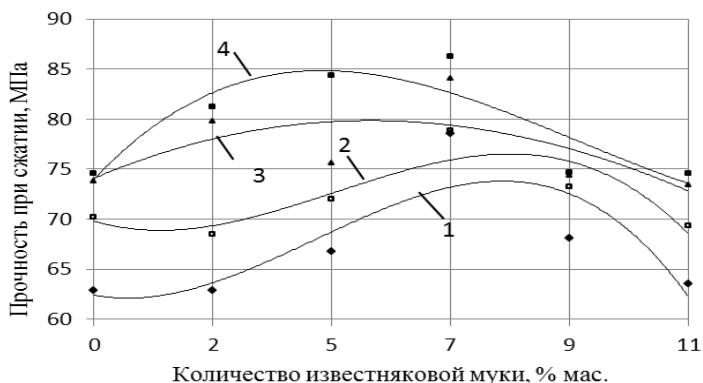


Рис. 3. Зависимость прочности цементного камня от количества известняковой муки и продолжительности твердения: 1 кривая – 3 суток; 2 кривая – 7 суток; 3 кривая – 14 суток; 4 кривая – 28 суток

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 м³: 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 HNO₃ на цементный камень происходит вымывание соединений кальция вследствие образования нитрата Ca(NO₃)₂, 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 введении 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

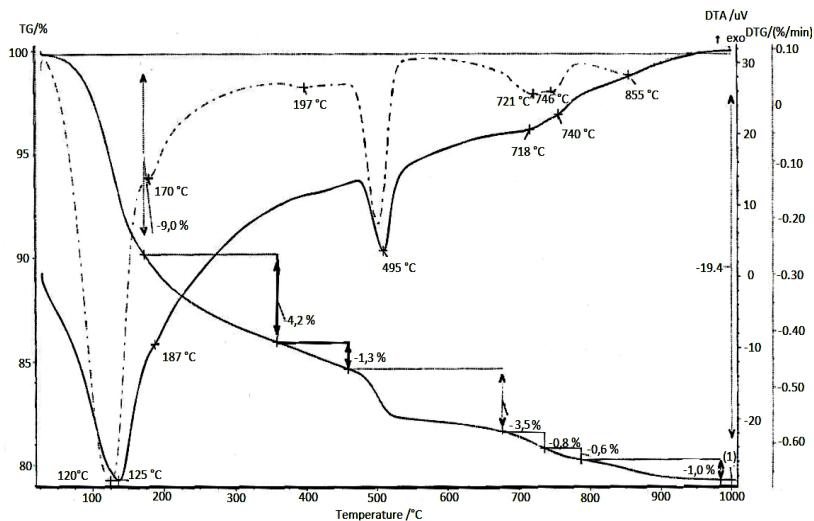


Рис. 4. Кривые комплексного термического анализа цементного камня без добавок

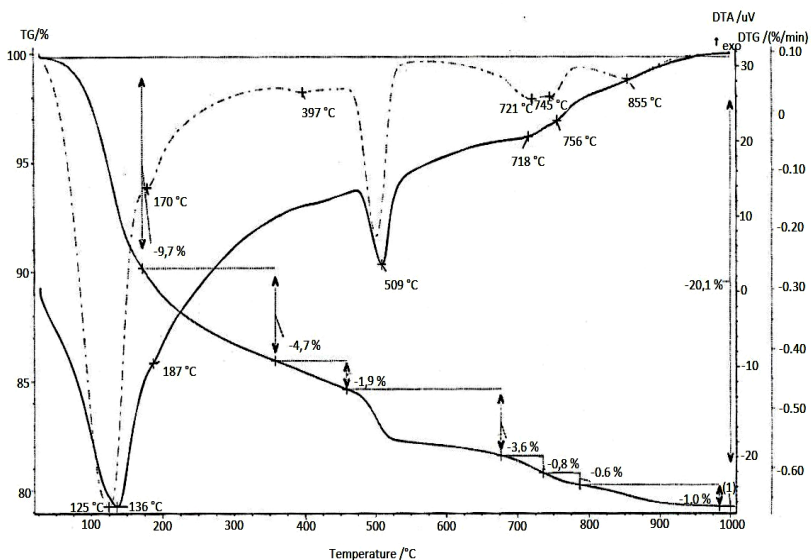


Рис. 5. Кривые комплексного термического анализа цементного камня с добавлением 1,5 % микрокремнезема

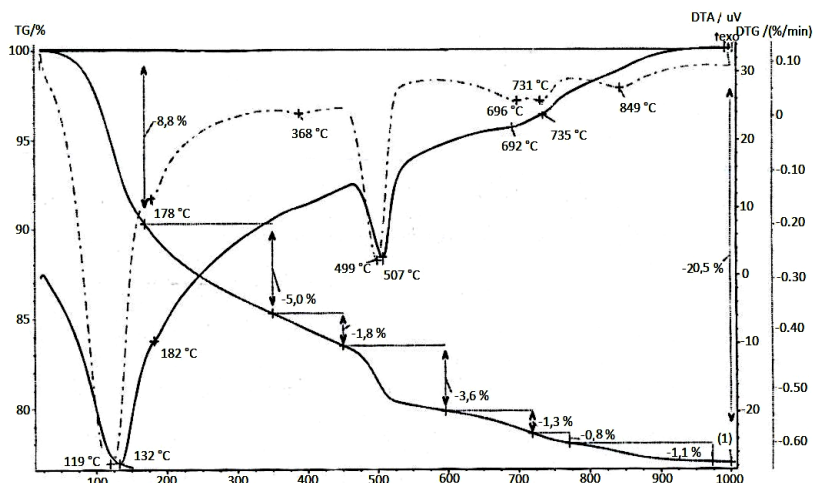


Рис. 6. Кривые комплексного термического анализа цементного камня с добавлением 1,5 % золы-уноса

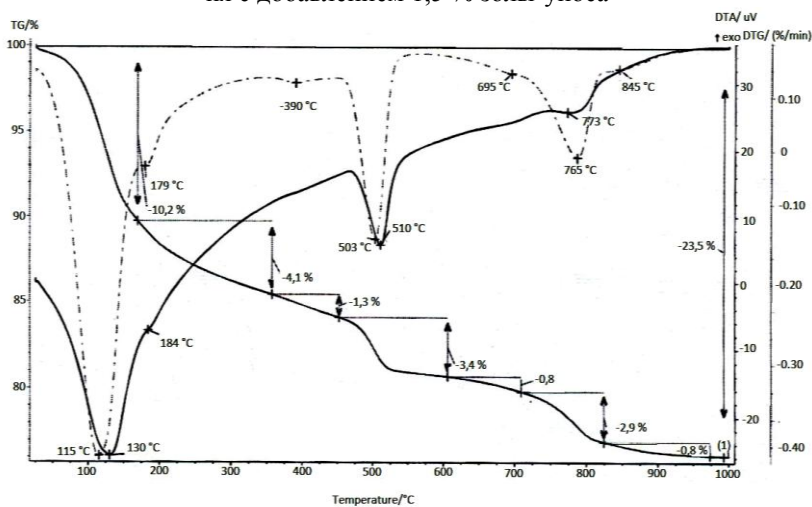


Рис. 7. Кривые комплексного термического анализа цементного камня с добавлением 7 % мас. известняковой муки

В области второго эндоэффекта 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: НГАСУ, 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: НГАСУ, 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.