

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Дагестанский государственный технический университет»

На правах рукописи



Абдуллаев Абухан Магомедович

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ
МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ**

2.1.5 Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Саламанова Мадина Шахидовна

Махачкала 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА	12
1.1. Общие тенденции применения нанотехнологий в строительном материаловедении	12
1.2. Нано- и микрокремнезем как ключевые модификаторы цементных систем	16
1.3. Наноматериалы и комплексные добавки на их основе в строительстве	21
1.4. Роль поверхностно-активных веществ и пластификаторов в диспергировании наночастиц и управлении реологией	40
1.5. Использование бентонита в строительстве	53
1.6. Использование мелких песков в строительных композитах	58
Выводы по главе 1	65
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	67
2.1. Вяжущие материалы	67
2.2. Заполнители	67
2.3. Добавки химические	71
2.4. Добавки природного происхождения	72
2.5. Нанодобавка из золя-геля кремниевой кислоты	73
2.6. Добавка из суспензии наночастиц активированного бентонита	73
2.7. Методы экспериментальных исследований	74
Выводы по главе 2	76
ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОДЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ГРУНУЛОМЕТРИЮ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА	78
3.1. Получение и исследование суспензии из наночастиц бентонита месторождения Чеченской республики	79
3.2. Получение и исследование добавок на основе наночастиц золь-геля кремниевой кислоты	81
3.3. Влияние полученных нанодобавок и ПАВ на поверхностное натяжение воды	91
3.3.1. Исследования поверхностного натяжения воды под действием ПАВ	91
3.3.2. Исследования поверхностного натяжения воды под действием разработанных наночастиц и ПАВ в комплексе	93

3.4. Исследование влияния добавок гиперпластификаторов на изменение гранулометрии и дисперсности цемента	101
3.5. Исследование влияния ПАВ на размеры частиц некоторых порошков и уплотнение цементной дисперсии	106
3.6. Исследование влияния комплексных добавок на основе наноструктурированных компонентов на сроки схватывания и прочность цемента	116
Выводы по главе 3	122
ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ С КОМПЛЕКСНЫМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ДОБАВКАМИ	127
4.1. Прочностные свойства цементного камня с использованием комплексных добавок на основе наноструктурированных компонентов	129
4.2. Влияние комплексных добавок на основе наноструктурированных компонентов на фазовый состав новообразований цементного камня	133
4.3. Мелкозернистые бетоны с комплексными добавками на основе наноструктурированных компонентов на стандартном монофракционном песке	141
4.4. Исследования поверхности мелкозернистых бетонов методом электронной микроскопии	147
4.5. Мелкозернистые бетоны на мелких песках с применением комплексных добавок на основе наноструктурированных компонентов	151
Выводы по главе 4	162
ГЛАВА 5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ НА КОМПЛЕКСНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ДОБАВКАХ	166
5.1. Техничко-экономическая эффективность применения мелкозернистых бетонов на комплексных наноструктурированных добавках	166
5.2 Последовательность технологического процесса производства мелкозернистых бетонов на комплексных наноструктурированных добавках	171
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	176
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	179
Приложение	203

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В современном строительстве для производства высокопрочных мелкозернистых бетонов всё шире применяют нанодобавки различного происхождения. Нанотехнологии включены в перечень критических технологий РФ, что подчёркивает значимость разработок этого направления. Соответствующие исследования ведутся практически во всех профильных научных центрах, поэтому рассматриваемая область обладает высокой степенью актуальности. Нанодобавки выводят свойства бетона на качественно новый уровень: они эффективно заполняют мельчайшие пустоты в цементном камне, служат центрами кристаллизации и формируют армирующую сетку на наноуровне.

Использование местных заполнителей и добавок для создания высокопрочных бетонов, в частности песка с низким модулем крупности и бентонитов, позволяет значительно сократить транспортные расходы и экономить на более дорогих заполнителях и модификаторах. Мелкие заполнители из месторождений Чеченской Республики (ЧР) имеют низкий модуль крупности ($M_k < 2$). Повышенное содержание глинистых и пылеватых частиц ухудшает адгезию между цементным камнем и заполнителем. Большая удельная поверхность и склонность к усадке из-за роста водопотребности ведут к потере прочности бетонов на таких заполнителях. В результате они не отвечают требованиям, предъявляемым к качественным бетонным смесям. Следовательно, утилизация и переработка подобных заполнителей представляет собой важную экологическую и экономическую задачу.

Кроме того, использование местных ресурсов является частью концепции устойчивого развития нашей страны, так как уменьшает углеродный след от транспортировки материалов и способствует более рациональному использованию природных ресурсов. Поэтому, разработка комплексных наноструктурированных добавок и высокопрочных

мелкозернистых бетонов на местном дешевом заполнителе представляет высокую актуальность и практическую ценность.

Степень разработанности темы исследования. Вопросам изучения и совершенствования свойств высокопрочных мелкозернистых бетонов посвящены многочисленные исследования ученых, таких как Алимов Л.А., Бабицкий В.В., Баженов Ю.М., Батаев Д.К.-С., Барабанщиков Ю.Г., Воронин В.В., Гумбатов М.О., Демьянова В.С., Иноземцев А.С., Калашников В.И., Каприелов С.С., Королев Е.В., Логанина В.И., Лесовик В.С., Муртазаев С.-А.Ю., Моргун Л.В., Перфилов В.А., Поспелова Т.А., Потапов В.В., Пухаренко Ю.В., Саламанова М.Ш. Соболев К., Стельмах С.А., Строкова В.В., Толстой А.Д., Трамбицкий С.Г., Удодов С.А., Фалаликсеев В.Е., Федосов С.В., Хозин В.Г., Чернышов Е.М., Яковлев Г.И., и др.

Однако, исследования по разработке комплексных наноструктурированных добавок и высокопрочных мелкозернистых бетонов на основе мелких заполнителей, в том числе месторождений ЧР, а также влияние нанодобавок на поверхностные свойства воды затворения, цементную дисперсию и улучшение физико-механических свойств цементного камня и мелкозернистого бетона, требует более глубокого изучения.

Рабочая гипотеза. Высокопрочные мелкозернистые бетоны могут быть разработаны на основе выявленных закономерностей влияния рецептурно-технологических факторов на свойства наноструктурированных композитов с использованием нанодобавок природного и искусственного происхождения и мелких заполнителей месторождений ЧР.

Целью диссертационной работы является разработка комплексных наноструктурированных добавок для получения высокопрочных мелкозернистых бетонов на основе мелких заполнителей месторождений ЧР.

Задачи исследования:

1. Разработать технологию получения наночастиц золь-геля кремниевой кислоты и наночастиц активированного бентонита на основе минерального сырья Чеченской Республики;
2. Исследовать влияние пластифицирующих добавок в отдельности и в комплексе с разработанными наночастицами на поверхностное натяжение воды затворения;
3. Определить рациональную концентрацию гиперпластификатора, способствующего оптимальной диспергируемости частиц и высокому уплотнению структуры цементного камня;
4. Оптимизировать составы комплексных наноструктурированных добавок по их влиянию на реологию и кинетику твердения цементного камня, а также его структурные и поверхностные свойства;
5. Определить влияние разработанных составов комплексных наноструктурированных добавок на физико-механические свойства мелкозернистых бетонов на мелких заполнителях, в том числе месторождений ЧР;
6. Разработать оптимальные рецептуры высокопрочных мелкозернистых бетонов на некондиционных мелких песках месторождений ЧР с использованием разработанных комплексных наноструктурированных добавок, а также технологическую схему для их реализации.
7. Оценить технико-экономическую эффективность применения комплексных нанодобавок и мелких местных песков в производстве высокопрочных мелкозернистых бетонов, и разработать технологическую схему для их реализации.

Объектом исследования являются свойства мелкозернистых бетонов на местных мелких песках и комплексных наноструктурированных добавках, состоящих из гиперпластификатора «Frem Giper S-TB», наночастиц бентонита или наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, регулирующих поверхностные свойства воды затворения.

Предметом исследования являются закономерности влияния рецептурно-технологических факторов и поверхностного натяжения воды на основные строительно-технические свойства мелкозернистых бетонов на местных мелких песках, комплексных наноструктурированных добавок, состоящих из гиперпластификатора «Frem Giper S-TB», наночастиц бентонита или наночастиц золь-геля кремниевой кислоты.

Научная новизна работы

1. Развиты научные представления о закономерностях влияния количественного и качественного составов комплексных наноструктурированных добавок на основе активированного бентонита, наночастиц золь-геля кремниевой кислоты и гиперпластификатора на поверхностное натяжение воды затворения; оптимальные концентрации компонентов препятствуют агрегации нанодобавок и разуплотнению структуры цементного камня, способствуя достижению высокой плотности и прочности композиции;

2. Установлен характер влияния гиперпластификатора Frem Giper S-TB на дисперсность, упаковку и гидратационную активность цементного порошка, вызывающий их эффективную дезагрегацию, что подтверждается уменьшением среднего размера частиц в суспензии цемента и ростом удельной поверхности;

3. Установлены закономерности влияния рецептурно-технологических факторов на реологию смесей и кинетику твердения вяжущего материала, достижение максимального синергетического эффекта проявляется при заметном снижении поверхностного натяжения водной фазы и значительном водоредуцирующем действии, при этом существенно повышается плотность и скорость набора прочности цементного камня;

4. Установлены зависимости влияния рецептурных факторов на свойства мелкозернистых бетонов на заполнителях с низким модулем крупности и комплексных наноструктурированных добавок, состоящих из

гиперпластификатора, наночастиц активированного бентонита или золь-геля кремниевой кислоты.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования. Теоретическая значимость работы заключается в расширении научных представлений о влиянии комплексной наноструктурированной добавки из наночастиц бентонита (месторождения ЧР), золь-геля кремниевой кислоты и гиперпластификатора на поверхностные свойства воды затворения, а также уточнении закономерностей влияния рецептурно-технологических параметров наномодификаторов на строительно-технические характеристики мелкозернистых бетонов.

Практическая значимость заключается в том, что:

- предложены наноструктурирующие добавки из активированного бентонита и золь-геля кремниевой кислоты оптимизирующие поверхностные свойства воды затворения, а также плотность и прочность цементного камня;
- разработана новая комплексная наноструктурированная добавка из гиперпластификатора, наночастиц бентонита или наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, применение которой позволяет регулировать поверхностные свойства воды затворения и приводит к сильному уплотнению цементной дисперсии;
- предложены составы высокопрочных мелкозернистых бетонов (подвижность П1 и П3) с прочностью более 60 МПа на основе комплексной наноструктурированной добавки и мелких заполнителей месторождений ЧР, с улучшенными эксплуатационными свойствами;
- разработана технологическая схема приготовления высокопрочных мелкозернистых бетонов, комплексных наноструктурированных добавок и проведено технико-экономическое обоснование эффективности применения нанодобавок и местных мелких песков.

Методология и методы исследования. Опытные данные получены в соответствии с поставленными целями и задачами с использованием физико-механических и физико-химических способов оценки макро- и

микроструктуры и свойств материалов, а также экспериментальных методов и методик. Обработка полученных данных проводилась с применением методов математической статистики. Методология основывается на гипотезе получения мелкозернистых бетонов на местных заполнителях с повышенными эксплуатационными характеристиками за счет регулирования на разных уровнях структуры и свойств комплексными наноструктурированными добавками на основе наночастиц золь-геля и бентонита, изменяющими поверхностные свойства воды затворения, взаимодействующей с продуктами гидратации и влияющих на формирование структуры и свойств цементного камня.

Достоверность и обоснованность **результатов** подтверждается согласованностью результатов диссертационной работы и следствий, вытекающих из них с известными теоретическими и экспериментальными данными. Результаты, полученные диссертантом и изложенные в диссертационной работе, не противоречат современным представлениям о строении поверхностного слоя и получении высокопрочных композиционных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Научно-обоснованная технология получения наноструктурированных добавок из золь-геля кремниевой кислоты, а также наночастиц бентонита месторождений Чеченской Республики.
2. Количественные закономерности снижения поверхностного натяжения воды затворения под действием разработанных комплексных систем «гиперпластификатор – наночастицы».
3. Установленная зависимость между дисперсностью цементного порошка, его уплотнением, кинетикой гидратации и формированием плотной структуры цементного камня при введении гиперпластификатора.
4. Разработанные рецептуры применения комплексных добавок в мелкозернистых бетонах, обеспечивающие снижение В/Ц и повышение прочности цементного камня до 30%.

5. Разработанные составы высокопрочных мелкозернистых бетонов на местных заполнителях ЧР с подвижностью ПЗ и П1, демонстрирующие повышение прочности на 80–90% по сравнению с контрольными составами.

Личный вклад автора. Автором лично выполнен весь цикл экспериментальных исследований: синтез наномодификаторов, подбор составов, проведение физико-химических и физико-механических испытаний, обработка данных, формулирование выводов.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на конференциях: международной научно-технической конференция «Нано 2013», Москва, 2013; международной научной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии в строительстве», МГСУ, Москва, 2017; всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы современной строительной науки и образования», Белгород, 2017; международном симпозиуме «Engineering and Earth Sciences» (ISEES), Грозный, 2018, 2019; IV международном научном конгрессе «Современная наука, человек и цивилизация», Махачкала, 2024; международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы физико-математических наук» (Бислиевские чтения), Грозный, 2025; международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию профессора В.С. Лесовика в БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 2026.

Внедрение результатов. Теоретические положения и научно-исследовательские результаты работы используются в учебном процессе при подготовке студентов в рамках направления подготовки – 08.03.01 «Строительство» по специальности «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», по профилю «Промышленное и гражданское строительство» направления 08.03.01 – «Строительство», студентов магистратуры направление 08.04.01 – «Строительство», по профилю «Промышленное и гражданское строительство».

Соответствие паспорту научной специальности. Работа соответствует пп. 6, 9 паспорта научной специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

Публикации. Результаты исследований, отражающие основу диссертационной работы, изложены в 25 научных статьях, из них 10 в рецензируемых научных журналах и изданиях по списку ВАК РФ и 5 публикаций в Scopus и WoS.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 197 наименования. Текст изложен на 204 страницах, содержит 60 рисунков и 37 таблиц.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1. Общие тенденции применения нанотехнологий в строительном материаловедении

Актуальность внедрения нанотехнологий в строительное материаловедение обусловлена необходимостью перехода от эмпирического поиска составов к целенаправленному проектированию структуры материалов на фундаментальном уровне. Нанотехнологический подход базируется на управлении процессами структурообразования на нанометрическом масштабе, где формируются ключевые элементы будущей микроструктуры, определяющей эксплуатационные характеристики материала. Анализ современных исследований, включая работы, посвященные применению углеродных наноматериалов и методологии нанотехнологического модифицирования, позволяет систематизировать основные тенденции в данной области.

Ключевой концепцией является признание прямой зависимости макросвойств материала от процессов, протекающих на начальных стадиях гидратации и твердения. Целенаправленное воздействие на этом уровне, например, путем введения ультрадисперсных частиц с высоким запасом поверхностной энергии, позволяет управлять кинетикой нуклеации и роста кристаллов. Результатом становится формирование более однородной и плотной микроструктуры цементного камня, что является базисом для повышения его прочности, плотности и долговечности.

Экспериментально установлено, что положительное влияние на рост прочности цементного камня проявляется при введении углеродных наноматериалов в количестве порядка 0,005–0,05 % от массы цемента. Такие дозировки на несколько порядков ниже, чем у традиционных микродобавок (например, микрокремнезема), расход которых достигает 10–30 %. Столь высокая эффективность объясняется исключительной удельной поверхностью и концентрированной энергией наночастиц, которые

выступают в роли активных центров, влияющих на энергетический барьер процессов кристаллизации.

Период последнего времени характеризуется значительным увеличением количества исследований, посвященных использованию нанотехнологий при создании строительных материалов. Актуальность данного направления обусловлена перспективой разработки инновационных материалов с радикально улучшенными физико-механическими и химическими свойствами, которые в разной мере представлены в литературе [1-11]. Графическая иллюстрация (рис. 1.1), составленная на основе анализа и обобщения материалов работы [1], демонстрирует дифференциацию масштабов исследований в зависимости от типа наноструктурированных строительных материалов.

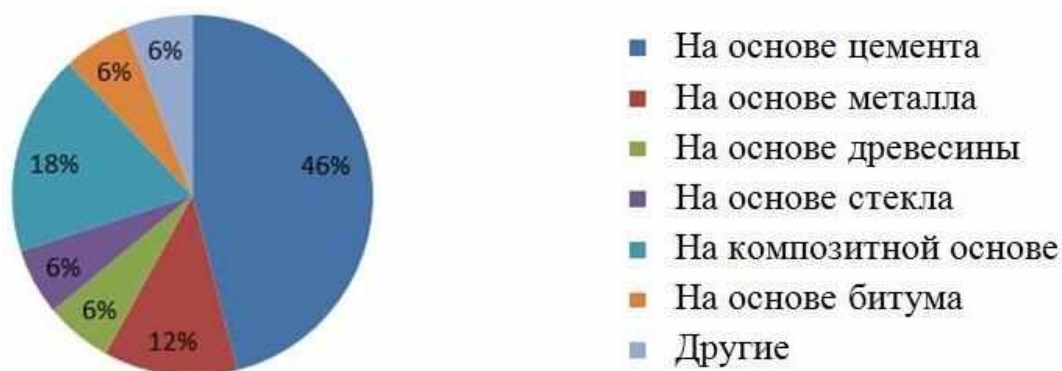


Рисунок 1.1. Масштабы научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок в области нанотехнологии строительных материалов

Разработка наноструктурированных бетонов справедливо признается в научном сообществе как ключевое и высокоперспективное направление строительного материаловедения, основанное на принципах нанотехнологий [1-11].

В таблице 1.1 приводятся основные направления развития нанотехнологий в строительной индустрии, где представлены различные материалы и методы внедрения новых технологий.

Таблица 1.1. Основные направления развития нанотехнологий в
строительной индустрии

№ п/п	Материалы	Технологии	Конструкции
1	Цемент (наночастицы цемента).	В работе [16] отмечается, что различные методы механической и структурной активации материалов могут повышать их реакционную способность.	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений. Пеноблоки в производстве пенобетона.
2	Заполнитель (речной песок, габродиабазовая мука, амфиболитовая мука и т.п. - наночастицы заполнителя).	Расширение спектра дисперсности заполнителя с включением регулируемого количества нанодисперсной фазы [16].	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений.
3	Активный высокодисперсный заполнитель - (наночастицы аморфного микрокремнезема, пуццолановых добавок и т.д.)	Улучшение структуры цементного камня и его взаимодействия с наполнителем [12].	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений.
4	Наноразмерные зародыши направленной кристаллизации цементного камня (фуллероиды, нанотрубки, аддукты фуллероидов, аддукты нанотрубок и т.п.).	Улучшение структуры цементного камня, его дисперсное самоармирование [13,14].	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений с повышенной трещиностойкостью.
5	Наномодифицированные заполнители-песок и др. (модификаторы - фуллероиды, их аддукты, аддукты нанотрубок, твердые наночастицы гидросиликатов и т.п.)	Улучшение межфазных границ [15].	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений.
6	Наномодифицированные дисперсно-упрочняющие заполнители (модифицированные фуллероидами, нанотрубками и т.п. базальтовая микрофибра, углеродные микроволокна и т.д.).	Дисперсное армирование бетона [18].	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений с повышенной трещиностойкостью.

7	Наномодифицированные пластификаторы (наночастицы микрокремнезема, фуллероиды, их растворимые аддукты).	Технологические разработки самоуплотняющихся бетонов [21].	Бетонные конструкции сложной формы и высотные конструкции
8	Наномодифицированные полимерные добавки (модификаторы - наночастицы оксидов, фуллероиды, нанотрубки, их аддукты)	Обеспечение повышенной влагостойкости, антикоррозионной защиты и продление срока службы полимербетонных составов [17].	Бетонные и ж/б конструкции, работающие в условиях агрессивных сред (тоннели коллекторов, морские сооружения, наливные полы, узлы химических агрегатов и т.д.)
9	Нанокompозитная некоррогирующая арматура (наномодифицированные фуллероидами легкие полимербетоны в оболочках из модифицированных фуллероидами нанокомпозитов на основе высокомолекулярных волокон).	Разработка технологии изготовления облегченных бетонных конструкций, характеризующихся коррозионной стойкостью, инертностью (неактивируемостью), повышенной прочностью на изгиб и высокой трещиностойкостью [20].	Бетонные узлы ядерных энергетических установок, детали конструкций, работающие в условиях агрессивных сред, детали морских и высотных пожароустойчивых сооружений и т.д.
10	Фотокатализаторы синтеза синглетно-возбужденного кислорода (фуллероиды, порфирины).	Применение фотодинамической активации для обеспечения самоочищающихся и стерилизующих свойств поверхности бетона с целью защиты от биологического поражения [19].	Бетонные детали тропического исполнения, узлы надводных морских сооружений, трубы и емкости для биологически активных сред.

Исследования в данной области главным образом посвящены комплексному изучению наноструктур (включая их моделирование), использованию наноразмерных инструментов диагностики (наноидентификация), а также применению наночастиц и углеродных нанотрубок для придания цементным композитам заданных свойств, с параллельным анализом связанных с этим экологических и технологических рисков. Ниже представлен подробный анализ источников литературы по части разработки современных методов применения нанотехнологий и наноматериалов в строительстве.

1.2. Нано- и микрокремнезем как ключевые модификаторы цементных систем

Как известно, современные реалии промышленного производства бетонов на основе различных видов вяжущих отмечены ростом использования нанотехнологий и наноматериалов [1–11]. В работе [24] рассмотрен подход к улучшению свойств строительных материалов на основе применения нанотехнологий и наноматериалов, включая наноструктурирование цементных и полимерных систем. Отдельное внимание уделяется модификации полимерных материалов нанодобавками [23], а также созданию композиционных систем с улучшенными эксплуатационными характеристиками [24]. В работе [25] представлены результаты синтеза наночастиц гидросиликата бария и исследовано их влияние на физико-механические свойства цементного камня. В качестве предпосылки использования барийсодержащих систем отмечаются особенности их гидратации и твердения [26]. Установлено, что гранулометрический состав наночастиц гидросиликатов бария зависит от условий синтеза и состава исходного раствора [27]. Наименьших размеров достигают введением карбоната, хлорида и гидроксида бария. Дисперсный состав наночастиц бария, имеющий взаимосвязь с изменением температуры при введении раствора карбоната бария показывает, что при температуре 100⁰С скорость агрегации намного выше по сравнению с опытом при температуре 25⁰С. Исходя из этого, синтез по получению наночастиц бария для оптимально меньших радиусов частиц целесообразнее всего проводить при температуре 25⁰С. При этом кинетика изменения размеров частиц и их агрегирования при температуре 25⁰С показывает стабильные 31-35 нм на протяжении 28 суток. Анализ кинетики агрегирования гидросиликатов бария, синтезированных с использованием гидроксид бария, карбонат бария, хлорид бария, нитрат бария показывает, что для получения стабильных коллоидных растворов наиболее оптимальным вариантом являются щелочные барийсодержащие растворы. Необходимо также учитывать, что

растворимость карбоната бария очень мала, и, следовательно, использование для синтеза гидроксида бария наиболее целесообразно. По результатам экспериментальных исследований влияния, синтезированных наночастиц гидросиликатов бария при введении в композицию цементной смеси в качестве модификатора воды затворения, показывает существенное повышение прочности образцов цементного камня. Наиболее высокий результат по прочности, достигнутый оптимальной дозировкой наночастиц гидросиликатов бария, превышал показатели контрольного образца в 1,6 раза. Недостатком использования такой добавки в качестве наномодификатора является сравнительно малое повышение прочности цементного камня и трудоемкость процесса получения наночастиц. Похожие решения представлены в работе [55] по получению наномодификатора на основе природных гидротермальных растворов. Исходя из этого, направление, включающее синтез и обработку материалов природного происхождения, имеет высокий уровень актуальности.

Интересными являются результаты по получению наночастиц кремнезёма мембранным концентрированием и криохимической вакуум-сублимационной сушкой изделий. Гранулометрический анализ показал, что используемые нанопорошки имеют размер частиц в диапазоне 10–100 нм. Наиболее высокие значения прочности цементного камня достигаются при введении нанопорошка кремнезёма в количестве 0,001–0,02 мас.%. Вводится данная добавка совместно с водой затворения. При этом после смешивания нанопорошка и воды затворения добиваются устойчивой суспензии, после чего такая вода используется для получения мелкозернистого бетона или раствора. Экспериментальные исследования прочностных характеристик цементно-песчаных образцов — балочек — показывают, что введение даже очень малого количества порошка кремнезёма в воду затворения приводит к увеличению прочности образцов на 30–40 % по сравнению с контрольными. Необходимо отметить проявляющуюся немонотонность действий данной нанодисперсной добавки в зависимости от увеличения ее концентрации.

Схожий характер имеют показатели плотности цементных образцов: она увеличивается или уменьшается вместе с показателями по прочности. Разработанная добавка из наночастиц порошка кремнезёма используется в качестве модификатора для улучшения ряда технологических и других характеристик.

Такие результаты по получению нанокремнезёма и использованию его в качестве наномодифицирующей добавки для цементного камня были показаны в работе [28]. Согласно представленным исследованиям, значительно повышается прочность образцов после первых суток твердения, что даёт основание использовать данную нанодобавку в качестве ускорителя твердения. Превышение прочности цементных образцов после 28-суточного твердения составило до 25 %. Полученные данные указывают на перспективность применения нанокремнезёма: теоретически это может позволить снизить расход цементного вяжущего при сохранении требуемых характеристик материала. Однако вопрос экономии цемента требует отдельного изучения. Помимо перечисленных методов получения наномодификаторов, необходимо отметить особую роль наномодифицирования самого цемента, способ получения которого представлен в работе [29].

Первых значимых результатов в области наномодифицирования бетона добилась группа исследователей под руководством Пономарёва, создавшая водорастворимый аналог фуллерена «Астрален-С» [22]. Размер кластеров данного соединения составляет около 300 нм. Его применение в качестве добавки к цементу обеспечивает увеличение подвижности бетонной смеси с П1 до П5 и существенный рост прочности. В современном материаловедении необходимо отметить особую роль нанодобавок в формировании плотной структуры с минимальным количеством пор и максимальными прочностными показателями. Известны работы [30,31,37], где для повышения технологических характеристик бетона использовались различные наночастицы и комплексные модификаторы. Согласно работе [32], применение нанодисперсного кремнезёма способствует повышению эффективности бетонов и улучшению их

прочностных характеристик. Использование наночастиц SiO_2 как самостоятельно, так и в комплексе с химическими добавками оказывает положительное влияние на процессы структурообразования цементного камня и развитие прочности. В работе [33] показано, что использование наноструктурированных минеральных добавок является перспективным направлением модифицирования строительных материалов. Введение нанодисперсных компонентов способствует совершенствованию структуры цементного камня, повышению прочности и долговечности композитов. Высокая удельная поверхность наночастиц обеспечивает их активное участие в процессах гидратации цемента. Равномерно распределяясь в объёме твердеющей системы, они способствуют формированию более плотной и однородной структуры цементного камня, что положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках материалов. Повышение прочностных показателей цементных композитов при использовании тонкодисперсных минеральных и углеродсодержащих добавок отмечено в работе [34]. Авторы связывают данный эффект как с уплотнением структуры цементного камня, так и с влиянием модифицирующих компонентов на процессы гидратации и формирования новообразований. Обзор современных исследований в области применения нанотехнологий в производстве бетона представлен в работе [35], где рассматриваются различные виды наномодификаторов, механизмы их действия и влияние на свойства бетонных и цементных композитов.

В свою очередь, оптимизация микроструктурных параметров бетона на вторичных заполнителях может быть достигнута при введении наноразмерного кремнезёма [36]. Наночастицы SiO_2 оказывают влияние на процессы гидратации цементного вяжущего и способствуют формированию более плотной структуры цементного камня, что в целом положительно отражается на прочностных характеристиках материала.

В работе [35] рассматриваются различные формы нанодисперсного диоксида кремния и их влияние на свойства бетона. Отмечается, что применение нанокремнезёма способствует улучшению структуры цементной

матрицы и повышению прочностных характеристик бетона. Также указывается, что характер и степень влияния могут зависеть от формы и способа введения нанодобавки.

Влияние нанодисперсного оксида алюминия (Al_2O_3) на прочностные и эксплуатационные свойства бетона исследуется в ряде работ [38]. Отмечается, что введение наночастиц Al_2O_3 в цементные композиции оказывает влияние на прочность при сжатии, а также на показатели водопоглощения и проницаемости материала. В целом установлено, что применение наноглинозёма может способствовать улучшению плотности и эксплуатационных характеристик бетона при различных режимах твердения.

Проведенный анализ литературных данных позволяет констатировать, что направление наномодифицирования цементных композиций является интенсивно развивающимся и высокоэффективным инструментом для целенаправленного управления свойствами бетона.

Существующие технологические сложности и стратегия применения наномодификаторов демонстрируют исключительный потенциал для создания бетонов нового поколения с заданным комплексом высоких физико-механических и эксплуатационных характеристик. Наиболее перспективными видятся комплексные подходы, сочетающие нанодобавки (например, золь SiO_2) с традиционными модификаторами (суперпластификаторами), что позволяет достичь синергетического эффекта. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на разработке экономичных методов получения стабильных нанодисперсий и фундаментальном изучении их долгосрочного влияния на структурообразование и долговечность бетона.

Несмотря на значительный объем исследований по применению наночастиц в портландцементных композитах, остаются недостаточно изученными вопросы влияния таких добавок на прочность при сжатии и изгибе мелкозернистых бетонов, особенно при использовании заполнителей с низким и очень низким модулем крупности, в том числе месторождений

Чеченской республики (ЧР). В связи с этим актуальной задачей является выявление закономерностей влияния рецептурных факторов на данные показатели применительно к комплексным модификаторам, содержащим поликарбоксилатную добавку, наносуспension активированного бентонита (месторождения ЧР) и наночастицы золь-геля кремниевой кислоты полученных в лабораторных условиях.

1.3. Наноматериалы и комплексные добавки на их основе в строительстве

На многих заводах России для изготовления бетона применяются пески с модулем крупности 1,0-1,3, использование которых крайне малоэффективно при получении бетонов заданного класса. При этом для достижения требуемой прочности приходится увеличивать расход цемента. В целях экономии вяжущего на заводах прибегают к методу, который заключается в использовании включений крупных фракций песка в обычные мелкие заполнители. За счёт этого повышается плотность упаковки зерен заполнителя и бетона. При этом есть и другой способ, позволяющий сэкономить расход вяжущего за счет использования добавок-уплотнителей и применения тонкодисперсных наполнителей минерального происхождения. Согласно [34], при использовании тонкодисперсного наполнителя (например, сажи) в водовяжущей смеси мелкие гранулы наполнителя перекрывают значительную часть исходных крупных пустот в цементном камне, формируя мелкопористую структуру, которая способствует повышению прочности. Таким образом, добавка сажи, выступая в роли уплотнителя, способствует увеличению прочности при сжатии на 3,0–4,0 МПа. Учитывая такие обстоятельства, необходимо привести пример по результатам проведенных исследований в работе [39], где получена комплексная добавка-уплотнитель из сажи и кварцевого песка с размером частиц меньше 5 мкм. В исследовании анализируется комплексный микронаполнитель на основе

высокодисперсного кварцевого песка и технического углерода, обеспечивающий кольматацию пор и уплотнение структуры цементной матрицы.

Установлено, что добавки-разбавители в виде тонкомолотой керамики с их увеличением до 15% не оказывают влияния на прочностные свойства, а дальнейшее увеличение их концентрации действует отрицательно. Похожий эффект дают и добавки-разбавители графита, содержание которых в незначительной мере увеличивает прочность при сжатии, но при этом снижается прочность на изгиб. Исходя из таких результатов, установлено, что наиболее эффективными при изготовлении цементного камня являются добавки-уплотнители. Из работы [40] известно, что при строительстве в Санкт-Петербурге наряду с обычными добавками для получения бетона высоких марок стали применять наномодификаторы. За счёт направленного воздействия наномодификаторов и регулирования свойств цементных систем удастся значительно сокращать их стоимость при одновременном увеличении их качественных характеристик [41]. Наиболее известными в этом плане являются добавки-модификаторы наночастиц фуллероидного типа.

Использованием таких добавок удастся сократить расход вяжущего на 10-15% и до 1,5 раза повысить подвижность бетонных смесей [42,43]. Кроме того, реологические характеристики укладываемых и уплотняемых смесей подтверждают гипотезу действия наночастиц фуллероидного типа как активных компонентов. Это происходит за счет значительного числа атомов, которые находятся на поверхности наночастиц, и чем меньше их размер, тем выше становится их доля, способствуя всё более весомому вкладу атомов в энергию системы.

Также важно отметить работу [44], где представлены результаты использования фуллеренсодержащей сажи (ФСС), полученной на установке при плазменной обработке угля. Процесс выделения ФСС состоит в том, что из материала электрода и угля под действием электродуговой плазмы в одной

из установок образуется данный наноматериал. По результатам исследований влияния ФСС на физико-механические свойства цементного камня установлено, что наибольший эффект по прочности достигается при содержании полученной добавки в количестве 0,01% от массы вяжущего. Необходимо также отметить важную роль изменения структуры и пористости цементного камня в формировании плотной матрицы. По результатам измерения пористости цементного камня, твердевшего в течение 28 суток, установлено улучшение капиллярно-пористой структуры модифицированных ФСС. Отмечено, что в модифицированных образцах распределение размеров пор сдвигается в сторону увеличения количества мелких пор. Такое изменение пористости структуры в наномодифицированных образцах цементного камня может привести к созданию плотной и однородной структуры. Похожих результатов добились и в работе [45], где в качестве наномодифицирующей добавки использовались наночастицы фуллероидного типа. Такой материал испытывал физико-химическую обработку и в дальнейшем использовался для модификации воды затворения. Использованием этих добавок фуллероидного типа получали бетоны с высокими показателями прочности и оптимальной реологией. Таким образом, применение наномодифицированных цемента и наполнителей для решения проблемы повышения плотности и прочности цементного камня в бетоне имеет высокие показатели, поэтому необходимо заниматься усовершенствованием этих методов.

Известна комплексная добавка [46], содержащая технический углерод (сажа) и пластифицирующую добавку Д-11. Здесь главный акцент отдается размерности частиц технического углерода, который образуется в виде продуктов неполного сгорания топлива в результате сжигания твердого и жидкого топлива в котлах. Средний размер частиц сажи (технического углерода), применяемого при получении бетона в смеси с использованием фибры, колеблется в пределах от 13 до 120 нанометров. Его применение в

качестве добавки в составе комплексного модификатора для получения бетона высоких марок снижает себестоимость производства. Для определения влияния комплексной добавки на основе наночастиц технического углерода были изготовлены цементно-песчаные смеси. В результате испытания кубов было установлено, что применение в комплексе пластификатора Д-11 и технического углерода способствует получению сравнительно более высоких показателей прочности, чем при отдельном использовании каждого из них. Оптимальное соотношение добавок, составляющих комплексный модификатор, равно 1:1, а концентрация самой присадки, при которой достигается максимальный эффект по прочности, составляет 0,75-1,5 % от массы вяжущего. При этом увеличение прочности наблюдается во все сроки твердения фибробетонных образцов. Согласно данным [46], прочность образцов 28-суточного твердения на 31-40% отличается от контрольного состава. Помимо этого, микроскопическими исследованиями было установлено, что модифицированные образцы по сравнению с исходными имели более плотную и однородную микроструктуру. Кроме того, данный модификатор способствует уменьшению микропор и трещин.

Таким образом, применение тонкодисперсных и наномодифицирующих добавок представляет собой научно и технологически обоснованный путь решения проблемы экономии вяжущего и повышения качества бетонов на мелкозернистых заполнителях. Механизмы их действия (уплотнение, наноармирование, синергия с химическими добавками) изучены на принципиальном уровне и подтверждены экспериментально.

Однако для перевода этих разработок из разряда лабораторно-эффективных в массово-применимые требуется решение комплекса технологических и нормативных задач. В рамках данного диссертационного исследования особый интерес и перспективу имеет разработка и оптимизация состава комплексной добавки на основе доступного отечественного сырья (аналога технического углерода или ФСС), которая

сочетала бы в себе эффекты уплотнения, пластификации и ускорения твердения. Ключевыми задачами при этом станут:

- 1) разработка рентабельной методики получения стабильной дисперсии наноматериала;
- 2) поиск оптимальных, воспроизводимых дозировок и установление чётких «доза-эффект» зависимостей для целевых свойств бетона;
- 3) комплексная оценка влияния добавки не только на прочность, но и на долговечность и реологию смеси;
- 4) апробация технологии в условиях, максимально приближенных к реальному производству.

Еще одной композицией в части использования углеродных нанотрубок является комплексная наномодифицирующая добавка [47], которая состоит из суперпластификатора СП-1, многослойных углеродных нанотрубок "Graphistrength" и углеродных нанотрубок "Таунит". Компоненты данной добавки диспергировались ультразвуковым воздействием в среде изопропилового спирта. С использованием полученных комплексных добавок изготавливались образцы цементного камня, а также исследовалось влияние этих добавок на водоцементное отношение.

Отдельное использование суперпластификатора СП-1 снижает водоцементное отношение на 17,4% по отношению к стандартному бездобавочному составу. Комплексное введение суперпластификатора с углеродными нанотрубками «Таунит» и с углеродными нанотрубками "Graphistrength" снижает водоцементное отношение по сравнению с контрольными составами на 20,8 и 23% соответственно. Такой характер действия комплексных наномодифицированных добавок существенно влияет на физико-механические свойства и структурообразование цементного камня и бетона. Здесь также приводятся результаты исследования тепловыделения при гидратации цементного камня. Введение 1% суперпластификатора повышает пиковую температуру гидратации с 60°C (контрольный образец) до 66–67°C. Данный тепловой пик формировался в течение 12–13 часов с

момента начала гидратации. При использовании комплексных добавок на основе «Таунита» и "Graphistrength" значения температуры гидратации достигают 73°C и 76°C соответственно. По результатам исследования температуры гидратации экспериментальных образцов цементного камня с комплексными наномодификаторами и без них можно утверждать об ускоренном протекании гидратационных процессов модифицированных композиций. Смещение температурного максимума экзотермии и интенсификация тепловыделения при гидратации модифицированного вяжущего обуславливают ускорение циклов раннего структурообразования цементных композитов. Комплексный анализ деформационных характеристик показал, что введение многослойных углеродных нанотрубок компенсирует температурно-усадочные напряжения за счет оптимизации фазового состава и строения порового пространства цементного камня. Снижение доли макропор и перераспределение дефектов в пользу ультрамикроскопических замкнутых пор изолируют очаги локальных разрушений, существенно ограничивая масштабы трещинообразования и снижая общую длину усадочных трещин на мезоуровне [48]. Это происходит из-за повышенного количества высвобождаемого тепла и увеличения внутренних напряжений, что, в свою очередь, влияет крайне отрицательно на физико-механические и структурные характеристики получаемых цементных композиций.

В работе [49] представлены исследования физико-механических свойств цементных композиций, модифицированных комплексными добавками на основе наноконпонентов. Здесь в качестве нанодобавки использовались углеродные нанотрубки (Таунит) с наружным диаметром 8 - 15 нм и длиной более 2 мкм. В данной работе представлено изменение сроков схватывания цементного теста посредством введения в него добавки Remicrete SP60, гидрофобизатора Типром-С, углеродных нанотрубок «Таунит», а также комплексное использование всех этих модификаторов. Исследования показали, что оптимальная с точки зрения физико-

механических свойств дозировка гиперпластификатора Remicrete SP60 (1% от массы цемента) снижает нормальную плотность цементного теста на 19%, но существенно замедляет схватывание (начало +160 мин, конец +200 мин). Гидрофобизирующая добавка Типром-С также увеличивает оба периода на 20 мин, в то время как углеродные нанотрубки, напротив, ускоряют процесс (начало -10 мин, конец -20 мин). Учитывая разнонаправленное действие, добавки были объединены в комплексный наномодификатор. Их совместное введение скорректировало результирующие сроки схватывания в сторону уменьшения относительно контрольных на 70 минут (начало) и 50 минут (конец). Кроме этого, были получены результаты испытаний комплексной нанодобавки на прочностные свойства цементного раствора. Испытания показали следующее влияние добавок на прочность относительно контроля: при отдельном введении оптимальной дозы гиперпластификатора Remicrete SP60 прочность при изгибе увеличивается на 38% (2 сут.) и 33% (28 сут.), а при сжатии — на 65% и 42% соответственно.

Совместное применение того же гиперпластификатора с УНТ «Таунит» (с предварительной механоактивацией в воде) дало больший прирост: прочность на изгиб выросла на 46% и 36% через 2 и 28 суток, а на сжатие — на 72% и 47% через 7 и 28 суток.

Наивысшие показатели были достигнуты при использовании готовой комплексной добавки. Для цементного раствора с этой добавкой прочность при изгибе превысила контрольные значения на 40% (7 сут.) и 48% (28 сут.), а при сжатии — на 78% и 55% соответственно.

Кроме того, в данной работе представлены результаты исследований прочностных свойств тяжелого бетона, а также определено влияние полученных комплексных добавок на морозостойкость и водонепроницаемость тяжелого бетона. Прочность на сжатие образцов тяжелого бетона 28-суточного твердения в результате модифицирования комплексной добавкой оказалась выше, чем у контрольного образца, на 86%, в 2,5 раза повысилась марка по морозостойкости, а марка по

водонепроницаемости при этом оказалась в 5 раз выше контрольного образца. Важной особенностью модифицирующих добавок является изменение динамики протекания гидратационных процессов.

Также известность получила работа [50], авторы которой указывают на определенную группу добавок-пластификаторов, в том числе поликарбоксилатных, указывающих на снижение их эффективности при совмещении в комплексе с углеродными нанотрубками. Несмотря на это, добавки на поликарбоксилатной основе способны хорошо распределять многослойные углеродные нанотрубки отмечают другие авторы [51].

Исследованиями [52,53] показано, что снижение концентрации дорогих пластифицирующих добавок может быть достигнуто за счет введения модификаторов наноструктурированных добавок. Такие изменения позволяют переводить суперпластификаторы в гиперпластификаторы. В работе [54] приводятся результаты исследования влияния модификаторов на основе аддуктов нанокластеров углерода (АНКУ) при совместном использовании с добавками Melflux. Показано, что наибольший прирост прочности от использования наномодификатора АНКУ достигается при совмещении его с пластификатором Melflux 1641 F. При этом прочность полученных композиций от составов контрольных образцов отличается на 41%. Однако для получения наиболее оптимальных соотношений при применении АНКУ в целях экономии дорогих пластификаторов на основе поликарбоксилатов требуется более глубокое изучение влияния наночастиц на разрабатываемые составы.

Проведенный анализ подтверждает, что разработка комплексных наномодификаторов на основе углеродных нанотрубок представляет собой передовой и высокопотенциальный метод создания бетонов с заданным комплексом высоких свойств. Ключом к успеху является синергия между диспергирующими (пластификаторы) и упрочняющими (УНТ) компонентами.

Однако для широкого внедрения требуется смещение фокуса исследований с демонстрации максимальных лабораторных показателей на решение практических инженерных задач.

В рамках данного диссертационного исследования наиболее актуальными видятся следующие направления:

1. Разработка технологичных и воспроизводимых методик получения стабильных водных нанодисперсий с использованием доступных и безопасных пластифицирующих добавок, исключающих сложные стадии ультразвуковой обработки в органических средах.

2. Исследование и минимизация побочных эффектов, в частности, разработка составов, позволяющих интенсифицировать гидратацию без критического роста температуры и риска трещинообразования.

3. Экономическое обоснование применения таких комплексных добавок за счет поиска оптимальных, минимально достаточных дозировок всех компонентов и использования доступных отечественных аналогов УНТ и пластификаторов.

В работах [55,56] приводятся результаты получения нанокремнезёма, размеры частиц которого находятся в пределах от 10 до 100 нанометров, а также применения в изготовлении бетонных образцов. Полученный кремнезём использовали в качестве компонента для комплексного модификатора. Эффективность использования такой комплексной добавки определяли на мелкозернистом и крупнозернистом бетонах. Результаты использования нанокремнезёма в комплексе с добавкой «Реламикс Т2» показывают, что по сравнению с контрольным образцом значение прочности после 28 суток твердения отличается на 72%. При этом видно, что отдельное применение «Реламикс Т2», оптимальное содержание которого 0,8% от массы вяжущего, способствует увеличению прочности бетона лишь незначительно по сравнению с контрольными составами. Максимальное отличие в присутствии 0,3% нанокремнезёма и 0,8% «Реламикс Т2» от стандартного образца наблюдается при водоцементном отношении 0,5. Для

крупнозернистого бетона, приготовленного с одинаковыми водоцементными отношениями, с использованием золя SiO_2 (0,1-2,0 мас. %) и суперпластификатора «SVC 5 New» в количестве (1 мас. %), прочностные показатели на сжатие в отличие от образцов контрольного состава значительно повышаются во все сроки твердения. По результатам исследований установлено, что нанодобавки SiO_2 могут быть использованы в целях улучшения физико-механических показателей бетонов, для ускорения набора прочности в ранние сроки твердения и повышения марочной прочности до 40% в отличие от контрольного состава. Также необходимо отметить, что такие результаты по прочности были достигнуты при увеличении водоцементного отношения на 11% относительно значений контрольного образца.

Согласно данным [57], ультрадисперсный микрокремнезем эффективно улучшает механические свойства материалов. В одной из работ для его активации применяли стабилизацию суперпластификатором «Реламикс тип 2», что позволило изучить влияние комплексной добавки на физико-механические и химические показатели цементного камня. Получение комплексной добавки — это не такой трудоемкий процесс, он включает в себя смешивание микрокремнезема с соляной кислотой, после чего добавляют дистиллированную воду и суперпластификатор. С использованием полученной комплексной добавки готовили цементные системы на основе портландцемента М500. При этом водоцементное отношение имело значение равное 0,33. Контроль процессов гидратации и фазового состава производили рентгенофазовым методом. Исходя из которых сделан вывод, что на всём протяжении процессов твердения происходит повышение содержания гидросиликатных фаз. Наиболее выраженный эффект процессов гидратации с максимальным содержанием фаз $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходило после 7 суток твердения образцов. При этом содержание $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ на данный момент набора прочности для модифицированных образцов минимально.

Необходимо отметить, что для модифицированных образцов цементного камня происходит рост содержания низкоосновных гидросиликатов кальция, увеличение которых, как известно, приводит к повышению прочностных характеристик. При этом уменьшилось количество высокоосновных гидросиликатов кальция. Такой эффект авторы данной работы, несомненно, связывают с введением ультрадисперсных частиц микрокремнезема. Отмечается, что ультрадисперсный SiO_2 вступает в химическое взаимодействие с клинкерными минералами, способствуя снижению основности образующихся в процессе гидратации гидросиликатных фаз. Посредством изготовления образцов балочек 4x4x16см и их испытания определяли эффективность вводимой комплексной добавки. Испытание образцов на сжатие позволило установить, что введение в состав мелкозернистого бетона комплексной добавки в количестве 1% от массы вяжущего приводит к увеличению прочности на 38% по сравнению с бездобавочным составом. Полученный эффект повышения прочностных характеристик при введении комплексных добавок связывают также и с активацией ультрадисперсного микрокремнезема с помощью соляной кислоты. По результатам анализа дисперсности микрокремнезема до и после активации можно судить о том, что соляной кислотой удастся повысить дисперсность ультрадисперсной добавки. Установлено, что до активации диаметр частиц составлял 10-50 мкм, а после активации размер частиц уменьшился до 1...0,2 мкм. Такое явление связывают с химическим диспергированием частиц микрокремнезема, в результате чего образуется золь чёрного цвета. Необходимо также отметить, что применение комплексной добавки привело к активации процессов гидратации клинкерных минералов, при которой степень гидратации в 28-суточном возрасте твердения на 12% выше по сравнению с контрольным составом на обычной воде. По результатам этих исследований предложена методика синтеза комплексной добавки на микрокремнеземе с суперпластификатором, активизирующая процессы структурообразования материалов на основе

цемента. Недостатком данной работы является сравнительно малый рост прочности по сравнению с контрольным составом и другими известными комплексными добавками [55], а также сложность получения модификатора. Согласно данным исследований [55,58], нанокремнезем, синтезированный из гидротермальных растворов, представляет собой высокодисперсный золь либо порошок с размером частиц 5–50 нм, отличающийся повышенной реакционной способностью. Введение данной добавки в количестве 1–3% (в пересчете на сухое вещество) обеспечивает существенное повышение прочности бетона на сжатие в 28-суточном возрасте относительно состава без добавки. Наибольшая эффективность достигается при совместном использовании с суперпластификаторами, обеспечивающими требуемую удобоукладываемость смеси. Полученные результаты подтверждают целесообразность применения нанокремнезема из гидротермальных растворов как возобновляемого источника для производства высокопрочных бетонов.

В исследовании [59] изучено влияние добавок гидротермального нанокремнезема на прочностные характеристики бетона. Наночастицы заполняют межцементные пустоты, формируя более плотную структуру материала, а также выступают в роли центров кристаллизации для новообразований. Благодаря ускорению гидратации цемента применение нанокремнезема обеспечивает повышение прочности бетона при сжатии, особенно на ранних этапах твердения. В работе [60] представлена комплексная добавка, позволяющая управлять реологическими и конструкционными свойствами цементного камня. Добавка состоит из наночастиц SiO_2 и суперпластификатора «GLENIUMACE 30» на основе поликарбоксилатных эфиров. Необходимо отметить, что получение высокопрочного модифицированного бетона и растворов во многих случаях связано в основном с применением в них в качестве добавок микрокремнезема [61]. Также известно, что использование в качестве модификаторов цементного камня компонентов, родственных по

кристаллохимическому строению портландцементу, способствует формированию большой концентрации гидросиликатов кальция низкой основности [62]. Здесь впервые представлена степень влияния комплексной наномодифицирующей добавки на основе SiO_2 на реологические свойства и сроки схватывания цементного теста. Объясняя эффективность комплексной наномодифицирующей добавки, особую роль необходимо отвести реологическим характеристикам. Использование такой добавки позволяет снизить вязкость цементного теста при различных дозировках, а также при одинаковом водоцементном отношении в 1,3-1,5 раза по сравнению с контрольным составом. Помимо этого, в результате таких изменений в реологии цементного теста в положительную сторону меняются и прочностные характеристики. Максимальное снижение вязкости цементного теста при использовании комплексного модификатора достигается при концентрации 0,1% от массы вяжущего. Это обусловлено увеличением содержания суперпластификатора в цементном тесте. Даже при предельно малых концентрациях комплексной добавки обеспечивается снижение вязкости не менее чем в 1,3 раза. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что введение таких комплексных наномодификаторов способствует эффективному регулированию реологических показателей, на основании чего они могут быть использованы для изготовления бетонов высокой подвижности. Помимо этого, при введении комплексной добавки в 4,5 раза ускоряется рост прочности цементного камня. Необходимо также отметить, что в результате модифицирования цементный камень имеет прочность в 1,5-1,6 раза выше.

В работе [63] подчеркивается особая роль комплексных добавок в формировании высокопрочных долговечных бетонов и растворов, применением которых удастся направленно воздействовать на структуру и реологические характеристики вяжущего. Высокая эффективность при снижении водоцементного отношения достигается при использовании в качестве добавок в комплексе суперпластификатора и минеральных

микронаполнителей. Частицы микронаполнителя, при оптимальном водоцементном отношении, способны эффективно распределяться между частицами песка и вяжущего, равномерно заполнения пустоты, а также формируя межчастичные контакты. В зависимости от гранулометрии и гидравлической активности, количество наполнителя от массы вяжущего варьируется от 10 до 30%. В отличие от частиц вяжущего, минеральные добавки из природного сырья и горных пород не связывают воду в гидратные фазы. Поэтому использование пластификатора и снижение воды затворения происходит с большей эффективностью. Это одно из основных отличий бетонных смесей с минеральными наполнителями, которое отличает их от состава с высоким содержанием вяжущего. Такие составы обладают более высокими показателями пластичности и могут сохранять подвижность в течение длительного периода времени, что делает их востребованными при строительстве в жарких климатических условиях и при дальнем транспортировании [64]. Эффект высокой подвижности бетонных и растворных смесей достигается за счёт того, что частицы наполнителя, имеющие коллоидные размеры, создают на своих поверхностях оболочку, состоящую из воды. Такая вода адсорбционно связана с поверхностями твердой фазы вяжущего или заполнителя, придавая строительным смесям смазочные функции. Это придает частицам скользящий эффект за счет действия отталкивающих сил [65]. Повышение реологических свойств (текучести) в работе [66] связывают с образованием на ультрадисперсных частицах адсорбционного слоя воды, соизмеримого с ними по объёму. Парадоксально, но этот же слой, по данным [67], может играть роль разделяющей прослойки, снижающей энергию межфазного взаимодействия и ослабляющей коагуляционные контакты, что обуславливает их обратимость. Таким образом, система становится тиксотропно-неустойчивой: механическое воздействие (вибрация) разрушает ослабленные контакты, вызывая разжижение, а в состоянии покоя происходит их восстановление и возврат структурной вязкости. Для того чтобы сократить водоцементное

отношение бетонных и растворных смесей на основе применения минеральных наполнителей, вводят поверхностно-активные вещества, применение которых препятствует агрегации ультрадисперсных зерен наполнителя. При этом обеспечивается стабилизация цементобетонной смеси, так как частицы наполнителя хорошо распределяются в структуре системы, являясь носителями поверхностно-активных веществ и органических добавок. Они способствуют образованию плотной и однородной структуры, снижая расход цементной части и водной составляющей [68]. В работах А.В. Волженского и соавторов [71] отмечается, что при формировании цементного камня с низким водоцементным отношением возможно развитие неоднородной структуры, связанной с неполной гидратацией части цементных зерен. Это может приводить к возникновению внутренних напряжений в материале и потенциальному снижению его долговечности в процессе эксплуатации. Современные исследования [12, 69, 70] показывают, что применение органоминеральных модификаторов на основе суперпластификаторов и высокодисперсных наполнителей (микро- и нанокремнезёма) позволяет существенно снизить водопотребность бетонных смесей (до уровня В/Ц $\approx 0,27$) и повысить их морозостойкость (до F500–F1000). При этом наблюдается значительное снижение усадочных деформаций и повышение трещиностойкости бетона, что способствует увеличению его долговечности в условиях эксплуатации. Важно отметить исследования, посвящённые разработке комплексных наномодифицирующих добавок для портландцементных бетонов [72]. В работе предложена комбинированная добавка, включающая гидротермальный нанокремнезём в виде стабильного золя, многослойные углеродные нанотрубки и поликарбоксилатный суперпластификатор, обеспечивающий снижение водопотребности и стабилизацию дисперсной системы.

Показано, что применение малых доз наночастиц SiO_2 и МУНТ оказывает направленное влияние на структуру C-S-H-геля, приводя к

повышению степени поликонденсации кремнекислородных тетраэдров, увеличению плотности упаковки частиц геля и снижению пористости цементного камня. Это сопровождается ростом модуля упругости, твердости и прочностных характеристик цементных композитов.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о синергетическом эффекте при совместном применении наночастиц различной природы: приращение прочности при сжатии при использовании комбинации SiO_2 и МУНТ превышает эффект их отдельного введения. В частности, увеличение прочности бетона в проектном возрасте может достигать до 77 % по сравнению с бездобавочным составом и до 57 % по сравнению с составом, содержащим только суперпластификатор.

Кроме того, установлено, что применение комплексной добавки способствует повышению эксплуатационных характеристик бетона, включая трещиностойкость, водонепроницаемость (до W20) и морозостойкость (до F500), что обусловлено изменением наноструктуры С-S-H-геля и более плотной упаковкой его частиц.

Влияние нанодисперсных добавок и суперпластификаторов на кинетику набора прочности цементного камня исследовано в работе [73]. Показано, что введение наночастиц кремнезёма без изменения водоцементного отношения может приводить к снижению прочностных характеристик, что связано с особенностями распределения наночастиц в объёме материала. В то же время применение суперпластификатора способствует улучшению структуры цементного камня за счёт снижения водоцементного отношения и более равномерного распределения дисперсной фазы.

Отмечается, что комплексное использование минеральных и нанодисперсных добавок совместно с суперпластификаторами может приводить к повышению прочностных характеристик цементных композитов по сравнению с отдельным введением компонентов.

Такие изменения свойств цементного камня при модифицировании нанокomпонентами в составе комплексных добавок связывают с наночастицами, которые участвуют в химических процессах структурообразования гидратных соединений. Недостатком данных композиций комплексных добавок является незначительное повышение прочности и повышенный расход модификаторов, а также сравнительно малое изменение водоцементного отношения, что также может негативно повлиять на пористость цементного камня.

Таким образом, несмотря на доказанный высокий потенциал, исследования в области наномодифицирования бетонов носят во многом фрагментарный и лабораторно-демонстрационный характер. Они выявили серьезные технологические, методические и экономические барьеры, которые необходимо преодолеть для перехода к широкой практике. Это определяет актуальность прикладных исследований, направленных на упрощение технологий, оптимизацию составов и комплексную оценку долговечности и безопасности разрабатываемых решений.

В представленном тексте обоснована актуальность применения пластифицирующих наномодификаторов как одного из наиболее эффективных направлений модификации цементных систем. Утверждение о том, что данные добавки занимают значительную долю среди модифицирующих компонентов, является обоснованным, поскольку суперпластификаторы действительно позволяют одновременно решать две ключевые задачи: повышение физико-механических характеристик и снижение водоцементного отношения, что напрямую влияет на прочность и долговечность бетонов. Особое внимание в тексте уделено экономическому аспекту применения наномодификаторов. Это положение подтверждается данными патента RU 2515345 C1, согласно которому использование наномодификатора позволяет снизить расход цемента до 30% при сохранении или увеличении прочностных характеристик. Таким образом, тезис о высокой экономической эффективности пластифицирующих добавок

является корректным и подтверждается экспериментальными результатами. Далее в тексте рассматривается технология получения наномодифицированного цемента. Описание в целом соответствует патентному решению [29], однако требует уточняющего анализа. В частности, ключевой особенностью метода является не просто введение суперпластификатора, а его предварительная механохимическая активация совместно с цементом. При этом важным является режим обработки: ускорение 35–40 g и частота 20000–25000 ударов/с обеспечивают высокую энергонапряженность процесса, что приводит к формированию высокоактивных частиц (наномодификатора). С научной точки зрения, данный процесс можно интерпретировать как механохимическую активацию, сопровождающуюся:

- диспергированием частиц цемента;
- накоплением дефектов в кристаллической решетке;
- повышением поверхностной энергии и реакционной способности.

Это приводит к ускорению гидратационных процессов и формированию более плотной структуры цементного камня. Важным преимуществом описанной технологии, которое корректно отражено в тексте, является двухстадийный характер модификации: Получение концентрированного наномодификатора (цемент + 10–15% суперпластификатора); Введение его в основную массу цемента в количестве всего 2–4%.

Такой подход принципиально отличается от традиционных методов совместного помола всего объема цемента с добавками и позволяет существенно снизить энергозатраты, что также подтверждается в патенте [29].

Отдельного внимания заслуживает положение о возможности использования залежалого цемента. Это является важным технологическим преимуществом, поскольку активация позволяет частично восстановить

утраченную реакционную способность материала, что расширяет сырьевую базу и снижает производственные потери.

Вместе с тем, текст носит преимущественно описательный характер и не отражает ряд важных аспектов, выявленных при анализе источника [29], а именно: зависимость эффективности от типа суперпластификатора;

необходимость применения специализированного оборудования (аэродинамического активатора);

высокие требования к режимам активации;

потенциальные проблемы износа оборудования при высокочастотных ударных нагрузках.

В результате исследований в данной работе получены 3 вида наномодификатора цемента, состав которых представлен в таблице 1.2.

Используя полученные наномодификаторы, удастся достичь прочности цемента в 1,8 раза выше прочности исходных образцов. Кроме этого, установлено, что этот наномодификатор можно использовать в целях снижения расхода цемента до 30%, причём прочность этих образцов не изменяется.

Таблица 1.2. Виды модификаторов цемента

Составы наномодификации цемента				
Серия	Цемент	С-3 (лигносульфонат нафталина)	ЛСТ (лигносульфонат технический (натриевые соли))	Реокон (поликарбоксилатный полимер)
НМ-1	9,85	0,148	-	-
НМ-2	9,85	-	0,148	-
НМ-3	9,85	-	-	0,148

Такие добавки целесообразно применять в получении бетонов высоких классов В60-В100. Исходя из вышеизложенного, отметим, что разработка нанодобавок для цемента, а также наномодифицирование методом активации самого вяжущего является очень востребованными в современном

материаловедении. Неотъемлемой частью получения высококачественных бетонных композитов является использование в качестве добавок наномодифицированных наполнителей, применение которых положительно сказывается на механических свойствах, а также уменьшает усадку и повышает трещиностойкость цементного камня, способствуя повышению плотности его структуры.

Анализ литературы выявил существенный пробел в знаниях: влияние комплексных добавок (наноматериал + ПАВ) на прочностные свойства мелкозернистого бетона, изготовленного на заполнителях с низким модулем крупности, исследовано фрагментарно. Требуют дополнительного комплекса исследований количественные данные по прочности на сжатие и пределу прочности при изгибе, в частности с применением заполнителей месторождений Чеченской республики.

1.4. Роль поверхностно-активных веществ и пластификаторов в диспергировании наночастиц и управлении реологией

В исследованиях [74, 75] рассматривается роль поверхностных явлений в формировании свойств дисперсных систем, в частности минеральных суспензий и глинистых материалов. Показано, что межфазные взаимодействия и поверхностное натяжение оказывают существенное влияние на устойчивость систем и их структурно-реологическое поведение. В этом контексте изменение поверхностных характеристик может быть связано с изменением текучести и стабильности суспензий, что позволяет использовать данные закономерности при анализе и регулировании их технологических свойств.

Известно [76], что реальные дисперсные системы часто находятся в неравновесном состоянии, а величина поверхностного натяжения может зависеть от условий и времени формирования новой поверхности. Это создаёт определённые трудности при описании поверхностных свойств

суспензий в рамках классических равновесных моделей и требует учёта кинетических факторов.

В работах [77, 78] отмечается, что при приближении к состоянию высокой концентрации дисперсной фазы и началу агрегации частиц наблюдается изменение структуры упаковки, в том числе снижение её плотности. Это объясняется конкуренцией сил межчастичного притяжения и отталкивания, а также зависимостью характера взаимодействий от размеров частиц. В этих же работах [77, 79] указывается, что при сухом измельчении материалов и увеличении удельной поверхности может наблюдаться снижение насыпной плотности порошков, что связано с ростом межчастичных сил сцепления и изменением условий их укладки. Причиной же снижения их насыпной плотности считается наличие в такой полидисперсной структуре (портландцемента, кварца, известняка) сверхтонких частиц, в которой силы притяжения намного уступают силам отталкивания частиц. Относительно мало работ посвящено изучению плотности цемента, песка в жидкой фазе. В основном все работы направлены на изучение и повышение удельной поверхности, насыпной и истинной плотности, при этом данные термины считаются основополагающими в повышении качества строительных материалов.

В исследованиях [80] изучалось влияние ПАВ на основе простых эфиров пропиленгликоля на поверхностное натяжение воды. Установлено, что данные добавки снижают данный показатель с 72 мН/м (чистая вода) до 50,5 мН/м при их концентрации 0,7%. Отдельно авторы рассмотрели эффект предварительной микроволновой обработки воды. Оказалось, что такая обработка сама по себе повышает адсорбционную способность воды на 30–40%, а также снижает её поверхностное натяжение до 68 мН/м (против 72,5 мН/м для необработанной воды) даже без введения ПАВ.

В работе [81] установлено, что максимально эффективное снижение поверхностного натяжения достигается введением неионогенных и некоторых анионоактивных ПАВ. При этом отмечается, что их критическая

концентрация мицеллообразования может равняться 1-2 г/л и сильно зависит от конкретного вещества и условий [82,83].

Известно [84] существенное изменение поверхностного натяжения путем введения анионоактивных и катионоактивных ПАВ. В частности, показано, что в сравнении анионоактивный ПАВ эффективнее снижает поверхностное натяжение, что, в свою очередь, рекомендуется для использования в практических целях. Кроме того, использование ПАВ позволяет повысить сохранность продуктивных пластов нефти, выступая в качестве реагентов для снижения проницаемости коллекторов, насыщенных нефтью [85]. Показано, что наиболее эффективными реагентами для снижения проницаемости коллекторов являются анионоактивные добавки. В сравнении с неионогенными ПАВ, которые также приведены в данной работе, анионоактивные ПАВ в экспериментах, поставленных на границе с очищенным керосином при максимальной концентрации 5%, позволяют снизить поверхностное натяжение водного раствора на сульфаноле от 10,85 до 0,84 мН/м. Представленный ПАВ максимально проявил себя в качестве компонента в составе буровой промывочной жидкости. Влияние ПАВ на процессы смачивания горных пород также описано в источниках [86,87].

Исследование свойств систем на основе ПАВ и водорастворимых полимеров в этом отношении имеет особое значение [88,89]. Комплексы, состоящие из полимеров и ПАВ, широко используются в промышленных и технологических процессах в связи с их специфическим воздействием на границах раздела фаз. В момент влияния ПАВ на поверхностное натяжение, максимально эффективно снижая его, полимеры, в свою очередь, обеспечивают улучшение механических свойств поверхностного и межфазного слоя, взаимодополняя и оптимизируя важнейшие свойства композиционных материалов.

Известно [90], что свежееобразованная поверхность твердых минералов обладает высокой поверхностной энергией. В данной работе показано, что с увеличением числа частиц и уменьшением их размеров расстояние между

ними уменьшается. Отмечено, что при сильном уменьшении размеров частиц существенно увеличивается доля граничного слоя, возникающего под влиянием поверхностных сил.

В работе Б.В.Дерягина и другой современной диссертации отмечается особый интерес к тонким пленкам при изучении расклинивающего давления, где отсутствует объемная фаза. Установлено, что наступает перекрытие поверхностных зон вблизи границ раздела фаз, при этом происходит перестройка участков переходных слоев, остающихся в прослойке, то есть изменяются их плотность и структура [91,92].

Необходимо отметить [93], что при диспергировании происходит резкое увеличение доли разорванных химических связей при образовании поверхности раздела. Данный фактор вносит свой вклад в повышение химического потенциала и вызывает увеличение химической активности компонента – к сдвигу химического равновесия. Здесь также отмечается, что для кристаллов при уменьшении их размеров возрастает доля поверхностной энергии на единицу объема и, следовательно, химического потенциала.

В публикациях научных школ Тейлора, Пенфолда, Ланжевина, Дадашева, Алчагирова и других [75,94,95,97,111] достаточно хорошо изучено взаимодействие полиэлектролитов с ПАВ, а также поверхностное натяжение суспензий и расплавов металлов, где продемонстрирована идеализированная схема изотермы поверхностного натяжения ПАВ, полимеров и других систем. Также в литературе имеется множество экспериментальных данных по изучению поверхностного натяжения растворов из чистых компонентов и двойных систем [96,97]. Немало работ посвящено изучению поверхностной энергии и поверхностного натяжения, так как они являются важными характеристиками поверхностей и границ раздела [98,99].

В работе [100] учитывается своеобразное проявление поверхностных явлений в твердых телах в процессах деформации и разрушения в поверхностно-активных средах. Необходимо также отметить возможность

сильной пластификации приповерхностных слоев твердого тела в контакте с адсорбционно-активной средой [101,102].

Важно знать, что исследование свойств систем на основе ПАВ и водорастворимых полимеров имеет особое значение, так как комплексы на такой основе широко используются в промышленных и технологических процессах в связи с их специфическим воздействием на границах раздела фаз. Кроме того, повышение дисперсности с использованием поверхностно-активных веществ требует к себе особого внимания. В работах [103-105] приводятся результаты диспергирования различного рода микро- и наноматериалов под действием ПАВ.

Недостаточная изученность поверхностных свойств дисперсных систем указывает на последствия, связанные с усадочными деформациями. Необходимо также отметить, что усадочные процессы являются одними из нежелательных явлений, проявляющихся в изготовлении композиционных материалов. Процессы полимеризации, поликонденсации и отверждения всегда сопровождаются усадкой, связанной с сокращением межмолекулярных расстояний [106,107]. Итогом таких проявлений является неправильная форма или искажение формы изделий. Также к числу губительных последствий можно отнести возникновение внутренних напряжений, отрицательно сказывающихся на прочностных характеристиках. Авторами настоящей работы представлена новая модель улучшения дисперсии цемента и песка без вмешательства в саму систему производства цемента и песка, то есть через регулирование поверхностных свойств.

Таким образом, борьба с усадочными деформациями и внутренними напряжениями требует поиска решений, которые бы модифицировали процессы структурообразования на фундаментальном уровне, не нарушая при этом установленных производственных циклов. Одним из таких перспективных направлений является наноструктурное регулирование, позволяющее целенаправленно влиять на взаимодействие компонентов смеси. В этом контексте особый интерес представляют углеродные

наноматериалы, внедрение которых в состав вяжущих систем комплексно влияет на все этапы структурообразования, что в итоге приводит к повышению прочностных характеристик цементного камня. Согласно работе [116], механизм их действия объясняется уникальными физико-химическими свойствами.

Во-первых, высокая поверхностная энергия и сорбционная способность углеродных наночастиц облегчают ориентацию и адсорбцию молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности цементных зёрен в начальной стадии гидратации. Частицы наномодификатора выступают активными центрами для ПАВ, повышая его критическую концентрацию мицеллообразования и, как следствие, эффективную концентрацию в системе.

Во-вторых, исследование отмечает способность фуллеренов к формированию объёмной фрактальной сетки. Эта вторичная структура взаимодействует как с цементными частицами, так и с молекулами ПАВ. В результате сокращается размерность пространства, в котором происходит сорбция ПАВ, что ускоряет и усиливает процесс блокировки цементных зёрен.

На заключительной стадии формирующаяся перколяционная сетка служит пространственным каркасом, упорядочивающим кристаллизацию новообразований. Это приводит к образованию более однородной микроструктуры, что и обуславливает повышенную прочность и долговечность конечного материала.

Ряд исследований оценивает влияние углеродных наноматериалов на свойства бетонных композитов, главным образом через их введение в составе комплексных добавок. Так, авторы в своих работах [118,119,120] показывают, что добавка на основе пластификатора и тонкодиспергированных сажевых отходов (частицы ≤ 5 мкм) способна повысить подвижность бетонной смеси и снизить водопотребность на 10–15%.

Альтернативный подход, рассмотренный в [53,54], заключается в применении водорастворимых аддуктов углеродных нанокластеров, которые позволяют значительно (до 2 раз) снизить расход дорогостоящих поликарбоксилатных пластификаторов при одновременном увеличении подвижности смеси. Максимальная эффективность достигается при определённой дозировке пластификатора (0,4% от массы цемента).

Ключевым условием для реализации положительного эффекта углеродных наноматериалов является их равномерное распределение в объёме композита. Поскольку использование органических растворителей негативно влияет на гидратацию цемента, основная стратегия диспергирования заключается в применении совместимых с цементной системой агентов, таких как стандартные супер- и гиперпластификаторы [117,53,54].

Таким образом, современная научная парадигма рассматривает цементную систему как сложную дисперсную среду, свойства которой могут быть кардинально улучшены за счет целенаправленного управления поверхностными явлениями на нано- и микроуровне. Наиболее плодотворный путь — создание комплексных модификаторов, реализующих синергию между диспергаторами (ПАВ) и структурообразователями (наноматериалы).

Однако для перехода от фундаментальных к практическим технологиям требуется преодоление ряда критических пробелов. В рамках данного диссертационного исследования целесообразно сосредоточиться на следующих перспективных направлениях, вытекающих из анализа литературы:

1. Экспериментальное исследование влияния комплексных ПАВ-содержащих добавок на плотность упаковки частиц в жидкой фазе цементно-песчаной суспензии и связь этого параметра с реологией и конечной прочностью.

2. Разработка и оптимизация состава комплексного модификатора «наноматериал (например, доступный углеродный продукт) + ПАВ», направленного не только на повышение прочности и удобоукладываемости, но и на минимизацию усадочных деформаций за счет управления расклинивающим давлением и структурой межфазных слоев.

3. Разработка технологичной методики введения такого модификатора, исключающей сложные стадии и обеспечивающей стабильную дисперсию компонентов в водной среде, совместимой с цементом.

Проведение такой работы позволит создать научно обоснованную и технологически реализуемую методику управления свойствами бетона через глубокое воздействие на поверхностные характеристики дисперсной системы.

Представленный далее обзор литературных данных показывает, насколько современное материаловедение продвинулось в плане совмещения поверхностно-активных веществ с наномодификаторами разного типа. В исследовании [123] проанализировано воздействие пластифицирующей добавки на основе углеродного наноматериала и суперпластификатора на физико-механические свойства бетона. Установлено, что углеродные наноматериалы существенно модифицируют нано- и микроструктуру цементного камня. Выступая в качестве активных центров кристаллизации продуктов гидратации, они способствуют формированию армированной микроструктуры, что приводит к значительному повышению прочности бетона. Одновременное введение суперпластификатора обеспечивает повышенную и пролонгированную пластификацию бетонной смеси, что имеет ключевое значение для технологии монолитного бетонирования.

Применение углеродных наноматериалов для модификации цементных бетонов демонстрирует высокую эффективность, что подтверждается рядом исследований [121,122].

В исследовании [125] представлены результаты оценки влияния комплексной химической добавки УКД-1 отечественного производства на твердение бетона в технологии беспрогревного монолитного строительства. Добавка содержит структурированный углеродный наноматериал и сочетает эффекты ускорения твердения и пластификации. С помощью комплекса методик экспериментально изучено влияние как самой добавки (в диапазоне доз 0,5–2,0% от массы цемента), так и её ускоряющего компонента в отдельности на рост прочности тяжёлого цементного бетона. Кроме того, оценена зависимость эффективности УКД-1 от основных технологических факторов: качества вяжущего, водоцементного отношения, состава бетонной смеси, её консистенции, температуры окружающей среды и теплоизоляционных свойств опалубки. На основе выявленных закономерностей обоснованы рациональные параметры условий твердения, позволяющие достичь 50–100% от проектной (28-суточной) прочности на сжатие без затрат энергии на тепловлажностную обработку.

В работах [124,125] анализируется эффективность внедрения энергосберегающих технологий, направленных на сокращение тепловой обработки при производстве цементного бетона, в частности исключая искусственный прогрев, минимизирует энергозатраты, но замедляет набор прочности, удлиняя технологические циклы. В статье предлагается решение — использование комплексной добавки УКД-1. Она совмещает два эффекта: пластифицирующий компонент снижает водопотребность на 15–25%, а синергия сульфата натрия и углеродного наноматериала (УНМ) ускоряет гидратацию [125]. Дополнительно УНМ (наночастицы и трубки) микроармирует структуру, повышая прочность на растяжение на 25% и на сжатие на 15–20% [53,54,139].

В исследовании [126] проведена сравнительная оценка влияния углеродных наноматериалов (УНМ), синтезированных двумя методами — плазменным и электроразрядным, на свойства цементного камня и бетона. Несмотря на существенно (на порядок) меньшее энергопотребление

электроразрядной установки, эффективность полученных в ней УНМ как модификаторов свойств цементных композитов оказалась иной, чем у аналогов из плазменной установки. Полученные из угольного кека наноматериалы были охарактеризованы методами электронной микроскопии, элементного и спектрального анализов. Установлено, что их введение приводит к комплексному изменению фазового состава и микроструктуры цементного камня, что, в свою очередь, улучшает физико-механические и эксплуатационные характеристики бетона.

Согласно исследованию [127], отечественная комплексная добавка УКД-1, модифицированная структурированным углеродным наноматериалом, совмещает в себе эффекты ускорения твердения и пластификации. Было установлено, что её введение закономерно изменяет водопотребность и сроки схватывания цемента, что позволяет оптимизировать формовочные свойства бетонных смесей и, как следствие, снизить температуру тепловой обработки изделий с существенной экономией энергоресурсов. Прочностные испытания показали увеличение прочности цементного камня на 20–40% к 28 суткам. Рентгенофазовый анализ не выявил изменений в морфологии гидратационных новообразований, что указывает на физический характер механизма действия добавки. Технологическая и экономическая эффективность УКД-1 была подтверждена в производственных условиях на предприятиях в Минске и Могилеве при изготовлении как сборных, так и монолитных бетонных конструкций.

В исследовании [130] изучено влияние комплексной добавки на основе углеродных наночастиц на свойства цементных композитов. Модифицирующая добавка включает в себя коммерческий пластификатор и ультрадисперсные сажевые отходы — продукт тонкого помола технического углерода (размер частиц ($d \leq 5$ мкм), обладающий высокой избыточной поверхностной энергией).

Применение модифицирующей добавки позволяет повысить удобоукладываемость бетонной смеси при одновременном снижении

водопотребления на 10-15%. В продолжение этих исследований [53,54] авторы добились экономии поликарбоксилатных пластификаторов, используя в качестве модификатора растворимые аддукты углеродных нанокластеров.

Исследования [134] показали, что введение 0,5% химически функционализированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в цемент увеличивает его прочность на сжатие на 19%, а на растяжение — на 25%. Помимо присущих наноматериалам выдающихся механических свойств (высокая прочность, модуль Юнга), наноразмерное армирование может работать как активный наполнитель: уплотняет структуру бетона, подавляет рост трещин и улучшает сцепление матрицы с заполнителем. Однако массовое внедрение УНТ в строительстве сдерживают серьёзные ограничения: потенциальные риски для здоровья и экологии, отсутствие подходящего технологического оборудования, склонность трубок к агломерации (что снижает эффективность их распределения) и недостаточное адгезионное сцепление с цементной матрицей [131,132].

В исследованиях [128,129,135] были разработаны технологические параметры синтеза, позволяющие получать стабильную (до 90 суток) наносuspension на основе шунгитосодержащих пород. В её составе на первые сутки более 20% активных частиц имеют размер <100 нм, а свыше 70% — от 100 до 200 нм. Ультразвуковое диспергирование при синтезе способствует разделению углеродной и кремнезёмной фаз. Оптимальный состав бетонной смеси включает соотношение цемента и песка 1:3, В/Ц = 0,38–0,40 и 10% (или 0,3% по сухому веществу) данного модификатора от массы вяжущего. Такая композиция обеспечивает получение материалов с высокими эксплуатационными характеристиками: прочность на сжатие 46–57 МПа, на изгиб 4,5–8,8 МПа.

В исследованиях [133,136,137] изучены структура и свойства цементного камня, модифицированного углеродными наноматериалами (фуллеренсодержащей сажей, ФСС), получаемыми попутно в плазменной

установке, а также экономические вопросы, связанные с его применением. Введение ФСС ускоряет гидратацию и улучшает микроструктуру, снижая пористость, что приводит к росту прочности, морозостойкости и водостойкости бетона. Достижимый эффект носит дозировочный характер: оптимальное содержание составляет 0,01% от массы цемента, тогда как увеличение дозы до 0,1% снижает прочность. Данные ДТА и ИК-спектроскопии свидетельствуют о формировании более высокоосновных гидросиликатов кальция, структурированных по поверхности, что и обеспечивает создание плотного композита с улучшенными свойствами.

В работе [138] исследованы технологические способы ввода отечественных углеродных наноматериалов (УНМ) в тяжелые и мелкозернистые бетоны. Несмотря на сложности, связанные с их равномерным распределением и склонностью к агломерации, введение УНМ (оптимально 0,05% от массы цемента) обеспечивает рост прочности на 40–60% как при нормальном, так и при ускоренном твердении. Эффективность практически не зависит от способа ввода (смешивание с компонентами, диспергирование в воде), но наиболее перспективным признано совместное введение с порошкообразными химическими добавками. Результаты обосновывают возможность широкого применения УНМ в конструкционных бетонах.

Перспективы направленного регулирования эксплуатационных характеристик строительных композитов путём интеграции предварительно гидрофилизированных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) подробно обоснованы в исследовании [139]. Ключевой технологический результат работы заключается в реализации синергетического механизма при волновом ультразвуковом диспергировании УНТ в среде поверхностно-активных веществ (ПАВ), блокирующего процессы коагуляционной агломерации наноразмерных объектов. Гомогенизация модифицирующей фазы в объёме цементной матрицы предопределяет рост прочности бетона на сжатие в диапазоне 15–22 % при сопутствующем повышении прочности на

растяжение при изгибе до 25 %. Для практического воплощения данного эффекта авторами разработаны рациональные рецептуры комплексных суспензий, ориентированные на ультрамалые концентрации нанотрубок (в пределах 0,001–0,01 % от массы вяжущего), что доказывает целесообразность внедрения предложенных модификаторов в технологию высокотехнологичных конструкционных бетонов. Таким образом, применение комплексных наномодификаторов на основе углеродных материалов доказало свою высокую эффективность как стратегический путь создания бетонов нового поколения с заданным комплексом свойств, обеспечивающих ресурсо- и энергосбережение. Наиболее перспективным признан подход, основанный на синергии УНМ с традиционными химическими добавками.

Однако текущий уровень исследований характеризуется значительным разрывом между доказанным лабораторным потенциалом и возможностями его технологической реализации в массовом строительстве. Этот разрыв обусловлен комплексом технологических, методических и нормативных барьеров.

Решение задач, связанных с разработкой новых комплексных наноструктурированных добавок на основе сырья месторождений Чеченской республики, а также синтетических наномодификаторов сравнительно более рационального метода получения, позволит не только углубить научные представления о механизмах модифицирования, но и создать практико-ориентированную разработку, направленную на преодоление ключевых барьеров на пути внедрения нанотехнологий в строительную индустрию. Кроме того, выявление влияния рецептурных факторов комплексных наноструктурированных добавок на закономерности изменения прочности мелкозернистых бетонов с использованием заполнителей месторождений Чеченской республики с низким и очень низким модулем крупности представляет высокую актуальность и практическую значимость.

1.5. Использование бентонита в строительстве

Бентонитовые глины (бентониты) представляют собой уникальное природное сырьё, формировавшееся в течение миллионов лет и являющееся ценным ресурсом для различных отраслей промышленности [140,141]. Их практическое использование началось в XIX веке в районе Бентон (США), что послужило толчком к масштабной разведке месторождений по всему миру. В настоящее время крупнейшими запасами обладают Китай, США и Турция, а в России основные месторождения расположены в Западной и Восточной Сибири, а также в Курганской области.

Бентониты относятся к тонкодисперсным глинистым породам, ключевым компонентом которых является минерал монтмориллонит (60–70%). Как показали предыдущие исследования [144-147], именно монтмориллонит определяет основные ценные свойства материала: высокую связующую способность, набухание, адсорбционную и каталитическую активность.

Высокий промышленный потенциал бентонита стал основанием для исследований учёных Грозненского государственного нефтяного технического университета имени академика М.Д. Миллионщикова, которые изучили возможность использования местного сырья в строительстве, поскольку в Чеченской Республике также имеются известные месторождения [140]. Для экспериментов пробы материала отбирались с месторождений «Катаяма» и «Серноводск» путём выкапывания ям глубиной более 1 метра.

Результаты проведённых экспериментальных исследований [140] доказали технологическую целесообразность применения дисперсных бентонитовых глин, подвергнутых механической дефлокуляции, в роли высокоактивного минерального модификатора для многокомпонентных цементных систем. Показано, что синергетическое сочетание активированного бентонитового микронаполнителя и суперпластификатора инициирует выраженный пуццоланический и водоредуцирующий эффект. Подобное органоминеральное модифицирование катализирует кинетику

раннего гидратационного фазообразования клинкерных минералов, обеспечивая направленную перестройку пористости и существенное уплотнение микроструктуры формирующегося цементного камня. Таким образом, бентонит, уже широко применяемый в строительстве дорог, гидротехнических сооружений и объектов для захоронения отходов, получает дополнительную перспективную область практического применения.

Расширение номенклатуры и повышение эксплуатационных характеристик современных вяжущих систем во многом связано с утилизацией и переработкой дисперсных глинистых пород. Так, в работе [140] детально раскрыты перспективы применения бентонитов местного происхождения в рецептурах многокомпонентных бетонных композитов. Показано, что введение активированного щелочными агентами тонкодисперсного бентонитового компонента способствует уплотнению структуры цементного камня, открывая новые возможности для создания эффективных строительных материалов.

В качестве перспективного структурообразующего компонента рассматривается природный бентонитовый порошок, чья дисперсная фаза представлена прочными пучками слоистых пластинок с номинальным размером агрегатов порядка 6–8 мкм [145]. Особенности строения лабильной решётки слоистых алюмосиликатов определяют обязательное проведение их предварительной дезинтеграции. Это позволяет эффективно переводить наноразмерные чешуйки монтмориллонита в изолированное состояние, интенсифицируя их последующее физико-химическое взаимодействие с компонентами цементного вяжущего. Его использование позволяет минимизировать дефекты поровой структуры цементного камня, способствуя получению плотных и прочных бетонных композитов. Анализ применения различных модификаций бентонита в качестве наполнителя для вяжущих систем подтверждает их положительное влияние на свойства конечного материала.

Целью данного исследования является изучение воздействия бентонита (наноглины) на структуру и характеристики щелочного вяжущего «аспирационная пыль — бентонит — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ », активированного как щелочным затворителем, так и модифицированным бентонитом. Эксперименты позволили оценить влияние активированного и органомодифицированного бентонита на процессы структурообразования и свойства бетонного камня. В частности, органомодификация бентонита катионоактивным агентом (алкилдиметилбензиламмоний хлорид) способствовала формированию плотной упаковки композита и придала ему гидрофобные свойства, что позитивно отразилось на качестве бетона. Выявленные закономерности взаимосвязи между составом вяжущей композиции, структурой и свойствами цементного камня позволяют оптимизировать производство строительных материалов и определяют потенциал щелочной активации алюмосиликатных порошков в данной отрасли [140-143,155].

Результаты проведенных испытаний [148] демонстрируют эффективность включения тонкодисперсного бентонита в состав вяжущей системы «аспирационная пыль — бентонит — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ». Согласно полученным данным, введение бентонита в количестве 9% от массы аспирационной пыли способствует повышению прочностных показателей, что указывает на потенциал использования данной смеси в качестве бесклнкерного вяжущего.

Исследования [148,149] показали, что добавка бентонита положительно влияет на микроструктуру образцов и кинетику набора прочности. Это подтверждается микрофотографиями цементного камня, на которых наблюдается повышение плотности материала со временем. Установлена четкая зависимость: при содержании бентонита 9% по массе происходит формирование плотной структуры бесклнкерного вяжущего. Данное структурное изменение напрямую коррелирует с ключевыми физико-

механическими характеристиками: отмечается рост прочности на сжатие, снижение водопоглощения и повышение коэффициента размягчения.

Таким образом, работа [148,149] подтверждает новые перспективы щелочной активации отходов цементной промышленности в комбинации с местным бентонитовым сырьем. Полученные технологические зависимости и характеристики создают основу для внедрения предлагаемой технологии в строительной отрасли.

Бентонитовые глины применяются в качестве минеральной добавки в штукатурные и композиционные цементные растворы, главным образом благодаря их высокой водоудерживающей способности [150]. Однако введение бентонита существенно снижает технологичность цементной смеси. Для оценки возможности компенсации этого эффекта были проведены сравнительные исследования составов с бентонитом (6% и 12% от массы вяжущего) и без него, как в присутствии суперпластификатора ($V/C = 0.29–0.44$), так и без него ($V/C = 0.43–0.5$) [151].

Результаты показали, что бентонит оказывает значительный загущающий эффект на растворную смесь, который не может быть полностью устранён даже при введении суперпластификатора Melflux 5581. Кроме того, добавка снижает прочность после тепловлажностной обработки, что объясняется более низкой прочностью глинистых частиц по сравнению с цементным камнем [151]. Использование суперпластификатора, позволяющее снизить V/C , повышает прочность примерно в 1,3–2 раза. При твердении в нормальных условиях влияние бентонита на прочность неоднозначно и зависит от V/C . Без суперпластификатора бентонит повышает прочность при высоком V/C (уменьшая водоотделение), но снижает её при низком V/C . С введением суперпластификатора эта зависимость меняется: без бентонита прочность растёт при снижении V/C , а при содержании бентонита 12% — снижается и становится практически независимой от V/C . Анализ также выявил, что увеличение доли бентонита в составе вяжущего приводит к снижению плотности затвердевшего раствора,

что напрямую связано с более низкой прочностью его частиц по сравнению с цементом [151].

Таким образом, применение бентонита в обычных бетонах нецелесообразно. Однако его выраженный загущающий эффект может быть полезен для предотвращения водоотделения и расслоения в высокопластичных и литых бетонных смесях. Другими исследователями обоснована целесообразность применения комплексных добавок на основе бентонита и суперпластификатора при производстве гидротехнического бетона. Их использование позволяет повысить водонепроницаемость материала за счёт снижения капиллярной пористости и формирования стабильных новообразований — низкоосновных гидросиликатов кальция и мелкокристаллических гидроалюминатов [152].

В рамках исследования была разработана оптимальная рецептура комплексной добавки, включающей 5% бентонита и 0,8% суперпластификатора от массы цемента. Применение этой добавки позволило получить гидротехнический бетон с прочностью на сжатие 20,0–30,0 МПа и показателем водонепроницаемости в диапазоне 0,9–1,4 МПа. Результаты проведённых работ легли в основу «Рекомендаций по технологии приготовления бетонных смесей с комплексной добавкой». Данные рекомендации были успешно внедрены в практику, в частности, при возведении плотины «Динь Бинь» во Вьетнаме [152,153].

Проведённый анализ свидетельствует о значительном и многогранном потенциале бентонитовых глин в качестве модифицирующей добавки для современных строительных материалов. Высокое содержание активного минерала монтмориллонита наделяет этот природный материал уникальными свойствами — связующей способностью, адсорбционной активностью и склонностью к набуханию, что определяет его востребованность в различных технологических процессах.

Как показали исследования, наиболее выраженный положительный эффект достигается при использовании бентонита не в изолированном виде, а в составе комплексных, тщательно сбалансированных систем.

В то же время применение бентонита сопряжено с определёнными технологическими вызовами. Его главным недостатком является сильное загущение смесей, что требует обязательного комбинирования с пластифицирующими добавками и тщательного подбора составов. Влияние на прочность неоднозначно и зависит от условий твердения, водоцементного отношения и дозировки.

Таким образом, бентонит не является универсальной добавкой, но представляет собой мощный инструмент для направленного регулирования характеристик строительных композитов. Его успешное использование требует научно обоснованного подхода, учитывающего синергию с другими компонентами системы. Дальнейшие исследования и разработки в области модификации бентонита и оптимизации рецептур комплексных добавок позволят в полной мере раскрыть его потенциал для создания высокоэффективных и долговечных строительных материалов нового поколения.

1.6. Использование мелких песков в строительных композитах

На территории Чеченской Республики, в её южной части, расположены ландшафты, характерные для пустынь Средней Азии. Они являются фрагментом Терско-Кумской низменности, рельеф которой сформировался в результате исторических трансгрессий Каспийского моря и аккумуляции песчаных отложений речных дельт [154]. Под воздействием преобладающих восточных ветров здесь сформировался эоловый песчаный массив с бугристо-грядовым рельефом, основы приведены в работах [154,161-163].

В настоящее время данный массив занимает обширную площадь, а процессы опустынивания, активизировавшиеся под влиянием антропогенных нагрузок, носят широкомасштабный характер [154,156-160]. Со второй

половины XX века наблюдалась катастрофическая динамика: доля земель, занятых подвижными барханными песками, увеличивалась при ежегодном приросте в десятки тысяч гектаров.

Сложившаяся ситуация была признана экологическим бедствием, требующим срочных мер. В качестве направлений борьбы с опустыниванием рассматриваются организационные (перераспределение земель, решение социально-экономических проблем), инженерные (закрепление песков) и биологические (комплексная фитомелиорация) методы [164].

Исследования подтвердили значительное влияние гранулометрического состава мелкого заполнителя на свойства ремонтных составов из мелкозернистого бетона [165]. Оптимальные характеристики были достигнуты при использовании обогащённой смеси, полученной из местных материалов: отсевов дробления Аргунского месторождения и барханных песков Шелковского месторождения. Была установлена и научно обоснована эффективная рецептура обогащения песка. Наилучшие результаты показал состав, в котором 60% фракции 2,5–1,25 мм отсева дробления замещается 40% мелкой фракцией (0,315–0,14 мм) барханного песка. Такая модификация позволила получить заполнитель с улучшенными технологическими свойствами: пустотность снизилась до 38,8%, а водопотребность — до 6,5%, что в целом положительно отразилось на качестве ремонтных составов.

Таким образом, работа [165] доказывает, что местные барханные пески с их уникальным комплексом свойств (минералогическим, химическим и гранулометрическим составом) являются ценным и эффективным компонентом. Они могут успешно применяться как в качестве наполнителя в активированном вяжущем, так и в составе обогащённого мелкого заполнителя для создания высококачественных ремонтных материалов.

Изучение местных мелких заполнителей в Чеченской Республике представляет значительную практическую важность в контексте стратегии импортозамещения и развития региональной строительной отрасли [166,167].

Применение локальных сырьевых ресурсов является экономически целесообразным, так как позволяет существенно (на 30–40%) снизить затраты, связанные с транспортировкой материалов, тем самым повышая устойчивость и автономность строительного комплекса [168].

Основная ресурсная база песчаного сырья в регионе сосредоточена в аллювиальных отложениях рек Терек, Сунжа, Аргун и их притоков [169]. Согласно исследованиям [170], к числу наиболее перспективных месторождений для нужд строительства отнесены Шалинское, Брагунское, Гудермесское и Ассиновское. Вместе с тем в работе [170] отмечено, что их потенциал освоен недостаточно, а качество выпускаемой продукции может быть нестабильным, что обусловлено преимущественно кустарными методами добычи и первичной обработки сырья.

Научные исследования, посвящённые местным мелким заполнителям Чеченской Республики, выявили как их потенциал, так и технологические вызовы. Так, например, наличие в песках более 3% глинистых примесей ведёт к значительному снижению прочности цементных систем [171]. В то же время показана эффективность частичной (до 30%) замены природного песка отсевами дробления, что улучшает гранулометрию и повышает прочность бетона [172]. Однако ключевой проблемой, осложняющей использование местного сырья, остаётся неоднородность его состава, требующая строгого входного контроля [173], а также повышенная водопотребность тонкозернистых фракций, что компенсируется введением суперпластификаторов.

При этом минералогический состав песков основных месторождений (кварц 75-85%, полевые шпаты 10-15%) является химически инертным и благоприятным для применения в строительных материалах [174,175]. Основные ограничения связаны не с минералогией, а именно с гранулометрией и наличием примесей. Таким образом, существующие исследования носят фрагментарный характер и не предлагают комплексной

модели проектирования бетонов с учётом специфики всех ключевых месторождений ЧР, что определяет актуальность системного подхода.

Для практического применения необходим дифференцированный подход: относительно крупные и чистые пески (Гудермесские, Шалинские) могут использоваться для ответственных конструкций после обогащения, в то время как мелкие и запылённые пески (Брагунские) целесообразно применять в растворах, бетонах низких классов или с обязательной технологической коррекцией их свойств. Данный анализ формирует научную основу для планирования дальнейшей экспериментальной работы по оптимизации составов бетона на основе местного сырья.

В работе [176] предложена гипотеза о синергетическом эффекте при совместном использовании суперпластификатора СП-1, золошлаковой смеси (ЗШС) и местных мелких песков Чеченской Республики, характеризующихся невысоким содержанием глинистых примесей. Экспериментально подтверждено, что применение комплексной модифицирующей добавки (КМД) на основе ЗШС и СП-1, а также предварительное обогащение зернового состава мелких песков отсевами дробления бетонного лома позволяет получить строительные штукатурные растворы с улучшенными физико-механическими и технологическими показателями. Наиболее выраженная эффективность была достигнута для составов на базе Червленского и Веденского песков, которые имеют относительно больший модуль крупности.

Исследования, включавшие математическое моделирование, показали, что положительный эффект от обогащения песков и коррекции их состава проявляется в полной мере только при одновременном введении разработанной КМД [176].

Кроме того, отмечено [177], что незначительное содержание глинистых частиц в данных песках (2,2–2,4%) само по себе способствует повышению пластичности, удобоукладываемости и жизнеспособности растворов

смесей, что усиливает общее положительное влияние комплексной технологической схемы.

Исследования [178-180] демонстрируют возможность использования мелкозернистых местных песков Чеченской Республики в производстве высококачественных строительных материалов, таких как газобетонные блоки и штукатурные растворы. Несмотря на то, что такие пески по ряду показателей уступают средне- и крупнозернистому сырью, их свойства могут быть значительно улучшены за счёт рационального проектирования состава и технологического обогащения.

В качестве эффективного компонента для коррекции зернового состава мелких песков предложено использовать отсеvy дробления бетонного лома, ресурсы которого в регионе значительны. Согласно работам [179,180], данный материал обладает подходящим химическим составом, а его введение в состав штукатурных растворов способствует улучшению их физико-механических и технологических характеристик. Таким образом, отходы сноса могут выступать ключевым элементом в технологической цепи, позволяющей вовлекать низко модульное местное сырьё в производство конкурентоспособных строительных композитов.

В работе [181] исследуется подход к использованию местных мелкозернистых песков Чеченской Республики, запасы которых сосредоточены в различных районах (Толстой-Юртовском, Червленском и др.). Эти пески отличаются неоднородностью по химическому и гранулометрическому составу, а также полиминеральной природой, включающей обломки различных пород. Для повышения их реакционной способности в работе предложен метод предварительного тонкого измельчения заполнителя до высокой удельной поверхности.

Эксперименты с Веденским песком показали, что механический помол приводит к разрушению кристаллической решетки минералов и накоплению поверхностной энергии, что создаёт активные центры для интенсификации твердофазных химических реакций [181]. При введении такого

тонкодисперсного материала в систему «цемент-вода» частицы наполнителя, соизмеримые по размеру с частицами цемента, способствуют более полной гидратации даже при низких В/Ц. Это объясняется тем, что вода более равномерно распределяется по увеличенной поверхности частиц, и её менее связанная часть расходуется на дополнительную гидратацию цемента, углубляя этот процесс. Таким образом, измельчение позволяет трансформировать инертное мелкое сырьё в активный технологический компонент.

Для вовлечения в строительный оборот низко модульных песков Чеченской Республики была разработана специальная технология получения мелкозернистого бетона [182]. Нехватка в регионе качественных крупных заполнителей обусловила поиск решений по управлению контактами в системе «вяжущее – мелкий заполнитель».

Предложенный в исследовании рецептурно-технологический приём основан на комплексном подходе: использовании фракционированного заполнителя, его поверхностной активации катионной добавкой (алкилдиметилбензиламмоний хлорид), модификации вяжущего микрокремнезёмом. Такой комплекс мер способствует значительному усилению адгезии на границе раздела «цементный камень – заполнитель» и формированию плотной мелкозернистой структуры, состоящей из прочных и устойчивых новообразований [182]. Таким образом, разработанная методика позволяет создавать качественные бетонные композиты на основе местного техногенного и низкокачественного природного сырья, предлагая решение проблемы дефицита крупных песков в регионе.

Известен метод повышения водонепроницаемости бетона (марка W20 и выше) с применением комплексной полифункциональной добавки Д-5 [183]. Механизм её действия заключается в эффектах закупоривания пор, кольматации (уплотнения) и самоуплотнения структуры цементного камня, что в совокупности приводит к значительному снижению его проницаемости.

Экспериментальные данные показали минимальное водопоглощение и высокую влагостойкость бетонов с такой добавкой. На этом основании можно сделать вывод об эффективности использования добавки Д-5 в современном монолитном строительстве в качестве технологичной альтернативы более дорогим и менее эффективным традиционным гидроизоляционным материалам [183].

Проведённый комплексный анализ подтверждает, что проблема использования местных сырьевых ресурсов в строительстве Чеченской Республики представляет собой сложный синтез экологических, технологических и экономических задач. С одной стороны, регион сталкивается с последствиями масштабного опустынивания, вызванного как природными факторами, так и антропогенной нагрузкой. С другой — располагает обширными запасами песчаного сырья, которое при грамотном подходе может стать основой для развития собственной строительной индустрии.

Таким образом, можно констатировать:

1. Местные пески обладают благоприятной инертной минералогией, но их практическое применение сдерживается неоднородностью состава, преобладанием мелких фракций и повышенным содержанием глинистых примесей. Это не недостаток сырья как такового, а его специфика, требующая адекватных технологических решений.

2. Исследования доказывают, что ключом к раскрытию потенциала низкокачественного сырья является не поиск идеальных месторождений, а разработка методов его целенаправленной модификации.

3. Барханные и тонкозернистые пески, являющиеся следствием процессов опустынивания, могут быть трансформированы из экологического вызова в ценное сырьё. Технологии их применения в штукатурных растворах, ремонтных составах, бесклнкерных вяжущих и специальных бетонах создают основу для циклической экономики, вовлекая в оборот как природные, так и техногенные материалы.

Несмотря на эффективность разработанных методов по использованию бентонитовых глин и мелких заполнителей местных месторождений, актуальной задачей является решение задач, связанных с разработкой новых комплексных наноструктурированных добавок, а также получения высококачественных мелкозернистых бетонов на основе мелких месторождений Чеченской республики. Это не только углубить научные представления о механизмах модифицирования, но и создать практико-ориентированную разработку, направленную на преодоление ключевых барьеров на пути внедрения нанотехнологий в строительную индустрию. Кроме того, выявление влияния рецептурных факторов комплексных наноструктурированных добавок на закономерности изменения прочности мелкозернистых бетонов с использованием заполнителей месторождений Чеченской республики с низким и очень низким модулем крупности представляет высокую актуальность и практическую значимость.

Выводы по главе 1

1. Востребованность и перспективность отрасли производства наномодификаторов структуры бетона, возможность применения при производстве комплексных наноструктурированных модификаторов в качестве бентонита и золь-геля кремния, а также заполнителей низкого и очень низкого модуля крупности предопределяют актуальность исследований в области совершенствования рецептур на основе выявления закономерностей влияния состава и дозировок комплексных наноструктурированных добавок на эксплуатационные свойства высококачественных бетонов.

2. Высококачественные мелкозернистые бетоны на мелких заполнителях Чеченской Республики с применением комплексных наноструктурированных добавок на основе наночастиц искусственного и природного происхождения (в том числе бентонитов месторождений ЧР) при

установленном в результате исследований рациональном сочетании компонентов обеспечат возможность регулирования в широком диапазоне технологических свойств мелкозернистых бетонов и цементного камня различного назначения.

3. Выявление закономерностей влияния рецептурных факторов на изменение в зависимости от времени и условий эксплуатации пределов прочности при сжатии, изгибе цементного камня и мелкозернистых бетонов на основе местных мелких заполнителей ЧР с комплексными наноструктурированными добавками представляет актуальную задачу.

4. На основании обзора и анализа данных по рассматриваемой проблеме в работе формулируется рабочая гипотеза о том, что выявленные закономерности разработки комплексных наноструктурированных добавок на основе наночастиц природного и искусственного происхождения используемых для получения высококачественных мелкозернистых бетонов на мелких заполнителях месторождений ЧР обеспечат разработку рациональных составов для промышленного и гражданского строительства.

Глава 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Вяжущие материалы

Для приготовления растворных и бетонных смесей в работе для сравнительного анализа применялся портландцемент М500 Д0 Чири-Юртовского цементного завода.

ПЦ Чири-Юртовского цементного завода использовался в связи с актуальностью выведения местных строительных материалов на рынок. Основные свойства и минералогический состав цемента представлены в таблице 2.1. Химический состав цемента приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.1. Основные свойства и минералогический состав цемента

Наименование цемента	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Нормальная густота, %	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Минералогический состав, %				Активность, МПа, 28 сут	
				C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	сж.	изг.
Чири-Юртовский	3300	25	3100	59	16	8	13	52,6	6,2

Таблица 2.2-Химический состав цемента, %

Наименование цемента	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3	Na_2O_3	TiO_2	ппп
Чири-Юртовский	1.53	3.82	16.21	4.0	1.36	66.7	3.54	1.25	0.18	1.41

2.2. Заполнители

Для изготовления образцов в опытах использовали песок Вольский монофракционный и пески местного Червленского, Чири-Юртовского, Тевзанского и Веденского месторождений, основные характеристики которых представлены в таблицах 2.3- 2.7.

**Таблица 2.3. Основные характеристики стандартного Вольского
монофракционного песка**

№№ п/п	Наименование основных показателей	Фактическое значение		
1	Зерновой состав: Частные и полные остатки на ситах, % по массе	Размер сит, мм	Частные остатки на ситах, % по массе	Полные остатки на ситах, % по массе
		5,0	0,0	0,0
		2,5	0,0	0,0
		1,25	0,0	0,0
		0,90	не более 1,0	не более 1,0
		0,63	0,0	0,0
		0,50	не менее 92,0	не менее 92,0
		0,314	0,0	0,0
		0,16	0,0	0,0
		< 0,16	0,0	0,0
2	Модуль крупности песка	2,2 (песок крупный)		
3	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	1,0		
4	Содержание глины в комках, %	0,00		
5	Истинная плотность зерен, кг/м ³	2622		
6	Насыпная плотность, кг/м ³	1490		
7	Пустотность песка, %	41,8		

Таблица 2.4. Основные характеристики песка Червленского месторождения

№№ п/п	Наименование основных показателей	Фактическое значение		
1	Зерновой состав: Частные и полные остатки на ситах, % по массе	Размер сит, мм	Частные остатки на ситах, % по массе	Полные остатки на ситах, % по массе
		5,0	0,0	0,0
		2,5	2	2
		1,25	4	6
		0,63	14	20

		0,314	44	64
		0,16	34	98
		< 0,16	2	2
2	Модуль крупности песка	1,9 (песок мелкий)		
3	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	2,4		
4	Содержание глины в комках, %	0,00		
5	Истинная плотность зерен, кг/м3	2620		
6	Насыпная плотность, кг/м3	1560		
7	Пустотность песка, %	40,5		

Таблица 2.5. Основные характеристики песка Чири-Юртовского месторождения

№№ п/п	Наименование основных показателей	Фактическое значение		
1	Зерновой состав: Частные и полные остатки на ситах, % по массе	Размер сит, мм	Частные остатки на ситах, % по массе	Полные остатки на ситах, %
		5,0	0,0	0,0
		2,5	0,0	0,0
		1,25	0,3	0,3
		0,63	0,7	1,0
		0,314	34,0	35,0
		0,16	59,6	94,6
		< 0,16	5,4	100,0
2	Модуль крупности песка	1,3 (очень мелкий песок)		
3	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	1,6		
4	Содержание глины в комках, %	0,00		
5	Истинная плотность зерен, кг/м3	2608		
6	Насыпная плотность, кг/м3	1358		
7	Пустотность песка, %	48		

Таблица 2.6. Основные характеристики песка Тевзанского месторождения

№№ п/п	Наименование основных показателей	Фактическое значение		
1	Зерновой состав: Частные и полные остатки на ситах, % по массе	Размер сит, мм	Частные остатки на ситах, % по массе	Полные остатки на ситах, % по массе
		5,0	0,0	0,0
		2,5	0,0	0,0
		1,25	0,3	0,3
		0,63	0,7	1,0
		0,314	34,2	35,1
		0,16	60,1	94,5
		< 0,16	5,4	100,0
2	Модуль крупности песка	1,3 (очень мелкий песок)		
3	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	1,58		
4	Содержание глины в комках, %	0,00		
5	Истинная плотность зерен, кг/м ³	2625		
6	Насыпная плотность, кг/м ³	1351		
7	Пустотность песка, %	48,5		

Таблица 2.7. Основные характеристики песка Веденского месторождения

№№ п/п	Наименование основных показателей	Фактическое значение		
1	Зерновой состав: Частные и полные остатки на ситах, % по массе	Размер сит, мм	Частные остатки на ситах, % по массе	Полные остатки на ситах, %
		5,0	0,0	0,0
		2,5	0,0	0,0
		1,25	0,3	0,3
		0,63	0,7	1,0
		0,314	33,9	35,2
		0,16	59,5	94,4
		< 0,16	5,4	100,0
2	Модуль крупности песка	1,3 (очень мелкий песок)		

3	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	1,6
4	Содержание глины в комках, %	0,00
5	Истинная плотность зерен, кг/м ³	2604
6	Насыпная плотность, кг/м ³	1362
7	Пустотность песка, %	47,7

2.3. Добавки химические

В качестве химической добавки в соответствии с ГОСТ 24211-91 «Добавки для бетонов. Общие технические требования» в исследованиях использовались гиперпластификаторы FREM GIPER S-TB, FREM GIPER S-SB и Одолит-К нового поколения на основе поликарбоксилатов в количестве 0-0,8% от массы цемента. По эффективности пластифицирующего действия, относящиеся к пластифицирующим добавкам первой группы. Добавка белорусского производства FREM GIPER S-TB, выпускаемая по ТУ BY 190669631.003-2011, основные технические характеристики которой представлены в таблице 2.8, была использована в экспериментах.

Таблица 2.8. Основные технические характеристики добавки FREM GIPER S-TB.

Наименование показателя	Технические характеристики
Внешний вид	темная жидкость
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,11±0,03
Массовая доля сухого вещества, %	30±2
рН	5,0±0,5
Содержание ионов хлора, % от массы сухого вещества	не более 0,1

Также представлена добавка белорусского производства FREM GIPER S-SB, выпускаемая по ТУ BY 691423315.010-2016 от 15.07.2016г., основные технические характеристики которой представлены в таблице 2.9, которая использовалась в экспериментах.

**Таблица 2.9. Основные технические характеристики
добавки FREM GIPER S-SB**

Наименование показателя	Технические характеристики
Внешний вид	прозрачная жидкость светло-коричневого цвета
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,12±0,03
Массовая доля сухого вещества, %	18-20
рН	5,0±1
Содержание ионов хлора, % от массы сухого вещества	не более 0,1

Добавка в бетон для ускорения твердения, карбоксилатный полиэфир «Одолит-К» производства ООО «Сервис-Групп» (ТУ 5745-01-96326574-08). Данный гиперпластификатор – продукт российского производства. Изготавливается в Республике Татарстан, г.Казань.

2.4. Добавки природного происхождения

В качестве добавки природного происхождения использовался бентонит месторождения Чеченской республики до 1% от массы цемента, некоторые свойства которого описаны в работе [184]. Химический состав бентонита ЧР приводится в таблице 2.10.

Таблица 2.10. Химический состав бентонитов Чеченской Республики

Оксиды, мас.%	желтый	серый
SO ₄	0.65	0,11
Fe ₂ O ₃	8.07	6,16
Na ₂ O	0.91	1,02
MgO	1.69	2,06
Al ₂ O ₃	17.76	19,16
SiO ₂	64.91	62,69
K ₂ O	2.43	3,36
CaO	1.61	3,51
TiO ₂	-	1.24

2.5. Нанодобавка из золя-геля кремниевой кислоты

В качестве добавки в бетон использовали золь-гель кремниевой кислоты в количестве 0-0,5% от массы цемента. Его получали экспериментальным путем, исследуя влияние концентрации, pH, температуры, условий и продолжительности перемешивания на размер наночастиц.

Получали ультрадисперсный кремнезем из раствора жидкого стекла. Экспериментально полученные золи имели голубоватый оттенок и слегка опалесцировали. Средний диаметр частиц в зависимости от условий синтеза представлен в таблице 2.11.

Таблица 2.11. Средний диаметр частиц наночастиц золь-геля кремниевой кислоты в различных условиях синтеза

Наименование состава	Размеры наночастиц
Концентрированная среда из раствора жидкого стекла с добавлением серной кислоты и раствора гидроксида натрия в течение 3 минут смешивания (комнатная температура)	81 нм
Концентрированная среда из раствора жидкого стекла с добавлением серной кислоты и раствора гидроксида натрия в течение 4 минут смешивания (комнатная температура)	243 нм
Концентрированная среда из раствора жидкого стекла с добавлением серной кислоты и раствора гидроксида натрия в течение 2,25 минут смешивания при 50 °С	111 нм
Концентрированная среда из раствора жидкого стекла с добавлением серной кислоты и раствора гидроксида натрия в течение 2,25 минут смешивания при 90 °С	52 нм

2.6. Добавка из суспензии наночастиц активированного бентонита

Добавка в виде наносуспензии готовилась экспериментально путем активации очищенного природного бентонита Чеченской Республики хлоридом натрия (NaCl). Посредством активации средний размер частиц

суспензии активированного бентонита составил 128 нм. Количество добавки при изготовлении бетонных смесей варировалось в пределах 0-0,8% от массы цемента. Методика получения данной нанодобавки подробно изложена в главе 3 (подраздел 3.1).

2.7. Методы экспериментальных исследований

Гранулометрические свойства цемента, а также отдельных фракций цемента изучали лазерным анализатором субмикронных частиц Horiba LB 550 (Япония). Анализ проводился на предмет повышения дисперсности цемента в результате введения гиперпластификаторов. Средний размер частиц в полученных суспензиях определяли усреднением нескольких показаний. Исходя из показателя динамики движения частиц (условное обозначение количества частиц в пробирке), определяли показатели повышения количества частиц в суспензиях в результате диспергирования зерен цемента. По изменению гранулометрического состава во времени оценивали эффективность диспергирования. При этом пробы для анализа готовили в воде с введением оптимального количества добавки, при котором достигаются максимальные прочностные характеристики цементного раствора и бетона.

Изучение физико-механических свойств вяжущих, раствора и бетона осуществлялось по следующей методике. Выдерживание образцов после формования осуществлялось первые сутки в форме под пленкой, далее до 7 сут в нормальных условиях (НУ), далее в соответствии с планом эксперимента. Механические испытания (прочность на сжатие и изгиб) проводили по стандартным методикам: для цементно-песчаного раствора — на балочках 4×4×16 см (ГОСТ 310.4-81), для цементного камня — на кубиках 2×2×2 см, для бетона — на кубах 100×100×100 мм (ГОСТ 10180-90). Подвижность и уплотнение растворных смесей определяли с использованием стандартного оборудования (встряхивающий столик). Коррозионную стойкость цементного раствора состава 1:3 оценивали по изменению

коэффициента стойкости, линейных размеров и массы образцов-балочек после 180-суточной экспозиции в 5%-ном растворе Na_2SO_4 относительно контроля в воде.

Оценка долговечности: морозостойкость бетонных образцов определяли по ГОСТ 10060.4-95 Бетоны. Структурно-механический метод ускоренного определения морозостойкости.

Определение поверхностного натяжения проводили методом висящей капли [185] на тензиометре DSA100 (Kruss, Германия) с погрешностью $<1\%$. Для приготовления испытуемых растворов на аналитических весах отмеряли дистиллированную воду, в которую микропипеткой вносили одну из добавок: Frem Giper S-TB, Frem Giper S-SB, Одолит-К, бентонитовый порошок или золь кремниевой кислоты. После добавления образец перемешивали на вихревом смесителе в течение 60 с. Экспериментальные значения поверхностного натяжения регистрировали для каждой приготовленной суспензии.

Определение удельной поверхности цементов проводили на приборе ПСХ-12SP.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных материалов и продуктов гидратации в затвердевшем цементном камне проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония). Измерения выполняли в режиме отражения от плоского образца (метод порошка) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (анод — медь). Диапазон углов сканирования 10-80 2θ . Обработку и интерпретацию полученных дифрактограмм проводили с помощью программного обеспечения «Power Paint».

Химический (элементный) состав исследуемых материалов анализировали с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDS), совмещенного с растровым электронным микроскопом. Анализ проводили с использованием детектора EDAX.

Для исследования материалов, использованных в диссертационной работе оптическим методом, использовали растровый электронный

микроскоп (РЭМ) Quanta 3D 200i (США). С помощью данного оборудования исследовали поверхности структуры цементного камня, морфологию гидратных новообразований в результате введения гиперпластификаторов и комплексных добавок, гранулометрический состав цемента и морфологию его частиц.

Измельчение материалов клинкера с гипсом для получения цементов различной удельной поверхности, бентонитового порошка производили на мельнице германского производства Retsch PM 100.

Комплексные добавки для использования в изготовлении бетонных смесей готовили следующим образом: изначально брали и взвешивали определенное количество воды затворения необходимое для изготовления бетонной смеси с учетом количества вводимых добавок; затем взвешивая на весах в воду (обнуляя показания весов) затворения вводили уже готовый для использования гиперпластификатор Frem Giper S-TB, Frem Giper S-SB или Одолит-К, после чего тщательно перемешивали до однородного состояния; затем отдельно взвешивали порошок бентонита, суспензию наночастиц активированного бентонита и раствор наночастиц золь-геля геля кремниевой кислоты, которые добавляли в концентрированную смесь воды и гиперпластификатора, после чего также тщательно перемешивались до полного распределения или растворения (однородного состояния). Полученные таким способом комплексные добавки в составе воды затворения вводились в цементно-песчаную смесь и перемешивались стандартным способом.

Выводы по главе 2

1. При реализации экспериментальных исследований использован портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 31108-2016 производства АО «Чеченцемент» завод Чири-Юртовский и мелкие заполнители месторождений Чеченской республики.

2. При реализации экспериментальных исследований использованы гиперпластификаторы Frem Giper S-TB и Frem Giper S-SB белорусского

производства (представленный на рынке в Российской Федерации) при дозировке 0-7% от массы воды и 0-1% от массы цемента, и гиперпластификатор «Одолит-К» российского производства при дозировке 0-7% от массы воды и 0-1% от массы цемента. В качестве нанодобавки использованы: наночастицы золь-геля кремниевой кислоты в виде раствора в количестве 0-0,5% от массы цемента и 0-0,8% от массы воды; наносuspension активированного бентонита в количестве 0-0,6% от массы цемента и 0-3,6% от массы воды; бентонитовый порошок, очищенный в количестве 0-1% от массы цемента и 0-11% от массы воды.

3. При реализации экспериментальных исследований использованы регламентируемые действующими государственными стандартами на испытания бетонных образцов методики.

4. При обработке результатов экспериментальных исследований использовались методы математической статистики и ПО MS Office Excel.

ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОДЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ГРУНУЛОМЕТРИЮ И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Одним из наиболее распространённых методов решения этих задач является использование различных модифицирующих добавок, позволяющих целенаправленно влиять на свойства цементного камня и бетона. Среди множества методов регулирования качества бетонов применение гиперпластификаторов рассматривается как один из наиболее эффективных. Литературные данные [66,186] свидетельствуют, что они позволяют снизить водоцементное отношение, что является основой для достижения высокой прочности (до 800-1000 кгс/см²) при сохранении необходимой подвижности смеси. Дополнительным фактором является способность пластификаторов снижать поверхностное натяжение воды [187], улучшая прочность цементного камня. В последнее время возрастает интерес к наноструктурированным добавкам природного происхождения [188], хотя механизм их влияния на формирование структуры бетона требует дальнейшего изучения. В настоящей работе для улучшения качества получаемых в конечном итоге бетонов с высокими показателями прочности кроме гиперпластификаторов были использованы добавки, разработанные в ходе лабораторных исследований, которые имели наноразмерную структуру.

Целью главы является установление закономерности между способностью разработанных комплексных наноструктурированных добавок снижать поверхностное натяжение воды затворения и дисперсностью цемента, реологией и конечной прочностью цементного теста и камня, для дальнейших разработок по получению высококачественных мелкозернистых бетонов на очень мелких и мелких заполнителях месторождений Чеченской Республики. Одним из разработанных в ходе исследований нанодисперсных модификаторов бетона является добавка из наночастиц активированного бентонита ЧР, получение которой представлено в подглаве 3.1.

3.1. Получение и исследование суспензии из наночастиц бентонита месторождения Чеченской республики

Известно [184], что бентонит является наноглиной, размеры его наночастиц составляют от 5 нм. Бентонитовый порошок в основном на 90% и более состоит из минерала монтмориллонита, поэтому, его часто называют монтмориллонитовой глиной. На территории Чеченской Республики имеются огромные запасы бентонитовой глины, которые имеют различные химические составы в зависимости от месторождения [189]. В Чеченской Республике химический состав и свойства этого минерала стали исследовать в 2010 году. В работе [184] исследован химический состав бентонитовых глин месторождений ЧР, где было показано, что в составе местного бентонита имеются такие же химические элементы, что и в других известных бентонитах Нальчикского и Хакасского месторождений. Установлено, что бентонит по своим свойствам в некоторой мере даже превосходит своих аналогов по содержанию кремния и коллоидальности. Также для улучшения свойств бентонита прибегают к его активированию. Способ активации бентонитового порошка приведен ниже.

В ходе исследований, нами был определен химический состав бентонита ЧР природного и активированного месторождения Катаяма, который показан в таблице 3.1.

Таблица 3.1-Химический состав бентонита ЧР

Хим. состав, эл. %	Нативный	Активированный
Si	20,11	21,25
Al	7,06	7,90
Ca	0,73	0,95
Mg	1,08	1,00
Fe	2,56	2,54
Na	0,70	1,25
K	1,49	1,63
Ti	0,45	0,32
Co	0,14	0,11

В качестве добавок для приготовления бетонов и растворов использовали бентонит двух типов: природного состава и активированный (обработанный NaCl). Активированный бентонит применяли в форме наносuspензии.

Способ получения наносuspензии на основе бентонитовых частиц месторождения Чеченской Республики довольно простой и требует сравнительно низких энергозатрат.

Отмучиванием и активированием 1М (молярным) раствором NaCl, последовательным высушиванием полученного раствора в сушильном шкафу, получали пластинки активированного бентонита. Из этих пластинок готовили 4% суспензию. Суспензию центрифугировали в течение 30 минут при скорости 2700 об/мин и сливали верхнюю часть суспензии. Полученную таким образом суспензию использовали для исследования гранулометрического состава.

На рисунке 3.1 представлены исследования размеров частиц наносuspензии активированного бентонита ЧР.

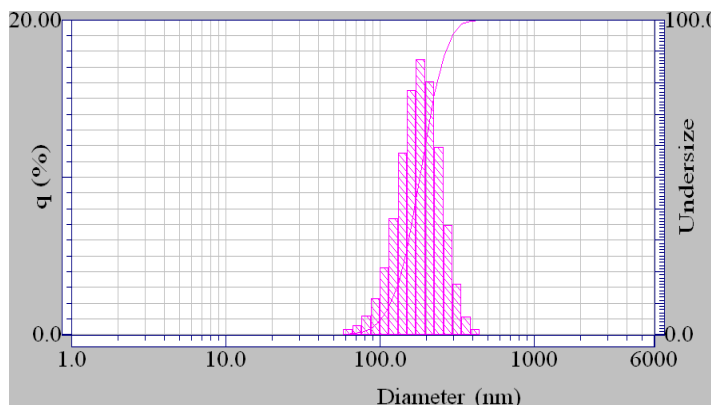


Рисунок 3.1. Размеры частиц активированного бентонита ЧР.

Полученная суспензия наноглины имеет наноразмеры. Средний размер частиц для этой наносuspензии активированного бентонита составляет 128 нм. Эту наносuspензию применяли в качестве наномодификатора, который в сочетании с гиперпластифицирующим ПАВ Frem Giper S-TV оказывал

синергетическое действие, снижая поверхностное натяжение воды затворения. Это было направлено на улучшение физико-механических свойств образцов цементного камня и бетона. Предполагается, что применение разработанного наномодификатора в бетонной и растворной смеси приведет к активизации процессов кристаллизации из-за высокой поверхностной активности наночастиц, а также придаст высокие показатели пластичности и удобоукладываемости за счет чего будет обеспечиваться высокая марочная прочность. Кроме бентонитового порошка в настоящей работе были проведены исследования по получению нанодобавки на основе кремниевой составляющей. Экспериментальные исследования по получению такой добавки приводятся в подглаве 3.2.

3.2. Получение и исследование добавок на основе наночастиц золь-геля кремниевой кислоты

Известно [56,72,114,115], что добавки кремнезема и его наноразмерной составляющей приводят к улучшению качества бетонов. Улучшаются реологические и физико-механические характеристики цементного теста, что позволяет использовать его как самоуплотняющийся бетон. Учитывая все эти показатели, в настоящей работе проводятся исследования по разработке золь-геля кремниевой кислоты с наноструктурными свойствами, что позволит использовать его в качестве модификатора в бетонах и растворах при получении высококачественных строительных материалов. Основываясь на этих обстоятельствах, важным является исследование зависимости размеров наночастиц кремнезема от различных переменных, доступных для контроля в лабораторных опытах, таких как концентрация компонентов, их температура, pH, время взаимодействия, условия перемешивания для получения минимальных размеров наночастиц.

Все эксперименты, указанные в таблицах 3.2 и 3.3, проводили со свежеприготовленными водными растворами 5% жидкого стекла ($\rho=1,4\text{г/см}^3$); 2н серной кислоты и 2н гидроксида натрия.

При изучении влияния концентрации гидроксида натрия на размер наночастиц в стакан объемом 100мл заливали 10мл раствора жидкого стекла, добавляли микропипеткой (DV 100) раствор серной кислоты до получения $pH = 7$, т.е. 1,2мл. Далее перемешивали раствор на предварительно подогретой магнитной мешалке (ПЭ-6110) одну минуту, где температура поднималась до $40^{\circ}C$. Затем добавляли по каплям раствор гидроксида натрия в количестве 0,06 мл, при этом поднимая температуру до $64^{\circ}C$ и через две минуты раствор снимали с магнитной мешалки при $t=64^{\circ}C$ и pH в пределах от 8 до 9 (табл.3.3 опыт 1). В растворе начинается формирование наночастиц, на что указывает свечение Тиндаля. В зависимости от концентрации гидроксида натрия свечение Тиндаля усиливается в течение 1-5 суток. Полученные золи устойчивы 1-20 суток. В таблице 3.2 приведены объемные соотношения компонентов, с применением которых получают наночастицы в четырех опытах при различных значениях объемов (в %) 2н водного раствора гидроксида натрия.

Таблица 3.2-Объемные соотношения компонентов для получения наночастиц

Водные растворы	Номера опытов, состав смеси, об. %			
	1	2	3	4
Жидкое стекло	88,80	88,57	88,33	88,1
Серная кислота	10,65	10,62	10,60	10,57
Гидроксид натрия	0,53	0,79	1,06	1,32

Радиусы наночастиц, полученные в коллоидном растворе, определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе Horiba LB 530 (Япония). Гистограммы распределения частиц по размерам приведены на рис. 3.2(1) и 3.2(2).

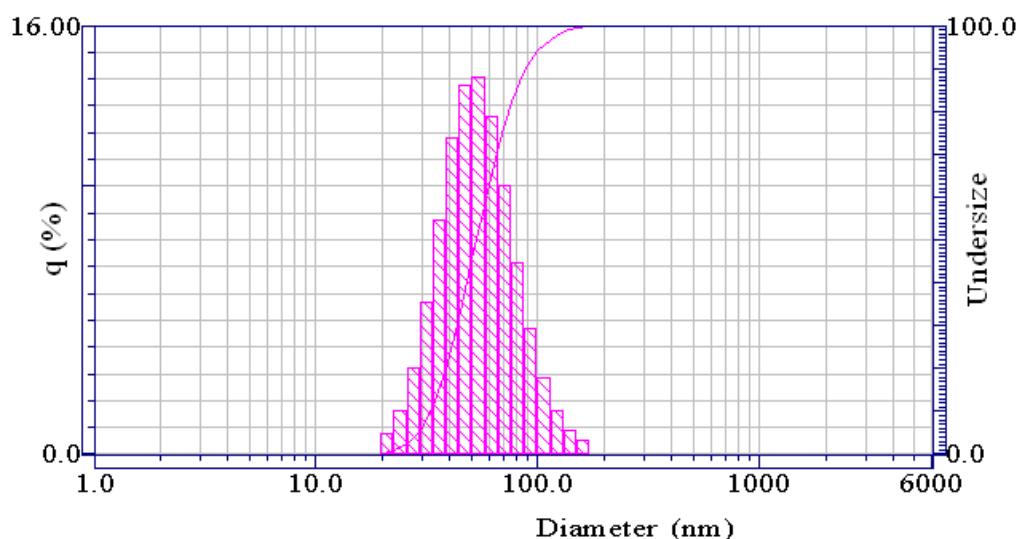


Рисунок 3.2(1). Распределение размеров частиц от продолжительности перемешивания перед добавлением гидроксида натрия: 25 сек

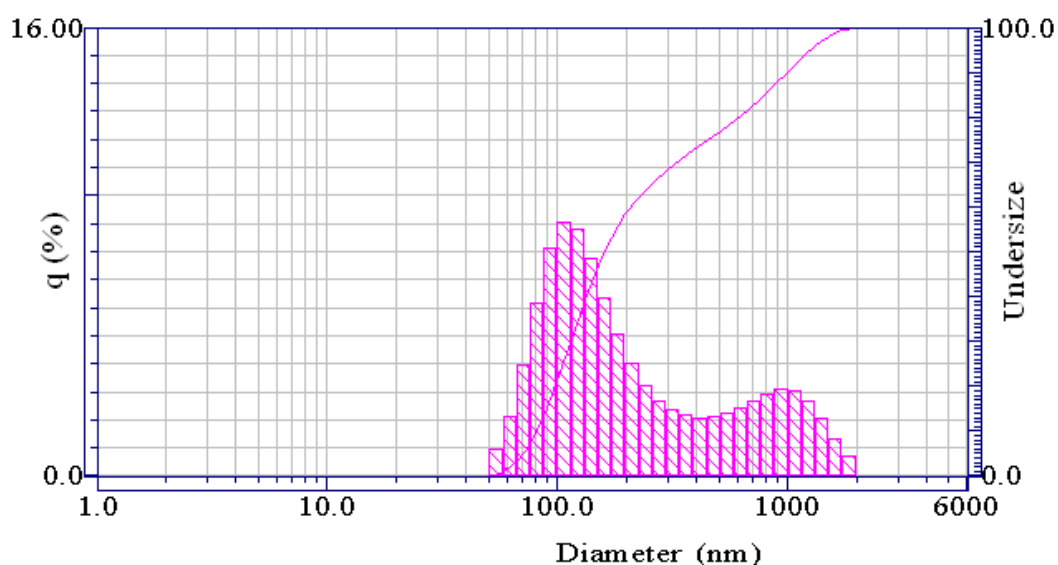


Рисунок 3.2(2). Распределение размеров частиц от продолжительности перемешивания перед добавлением гидроксида натрия: 60 сек

Наличие в растворе коллоидных частиц кремнезема проверяли фотографированием на растровом электронном микроскопе Quanta 3D высушенного образца геля с наночастицами, полученными в ходе эксперимента (рис.3.3(1) и 3.3(2)).

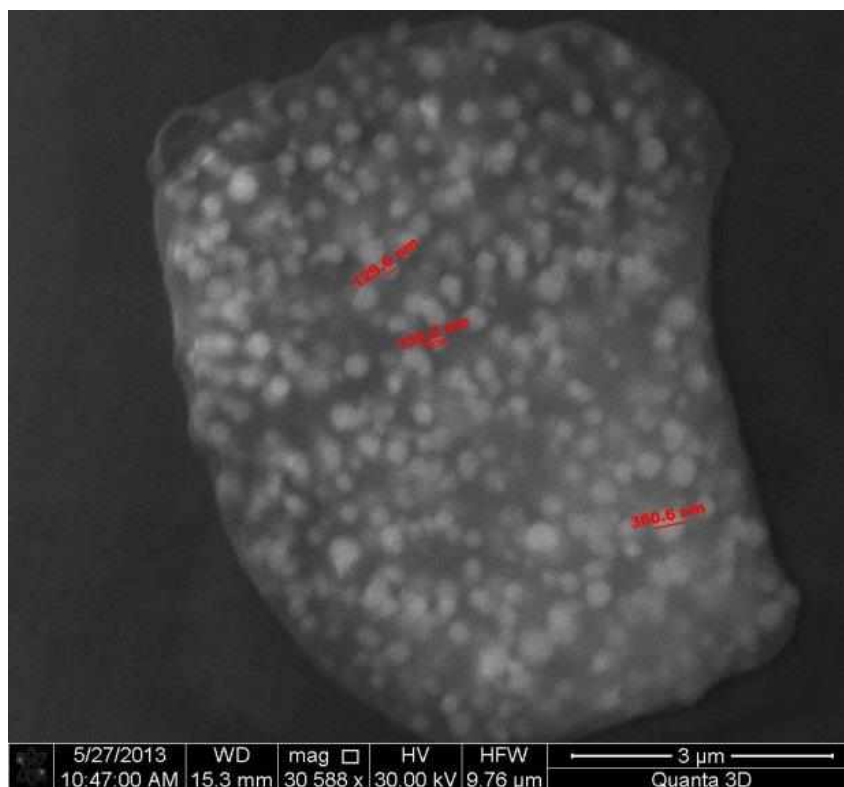


Рисунок 3.3(1). Электронная фотография фрагмента высушенного геля

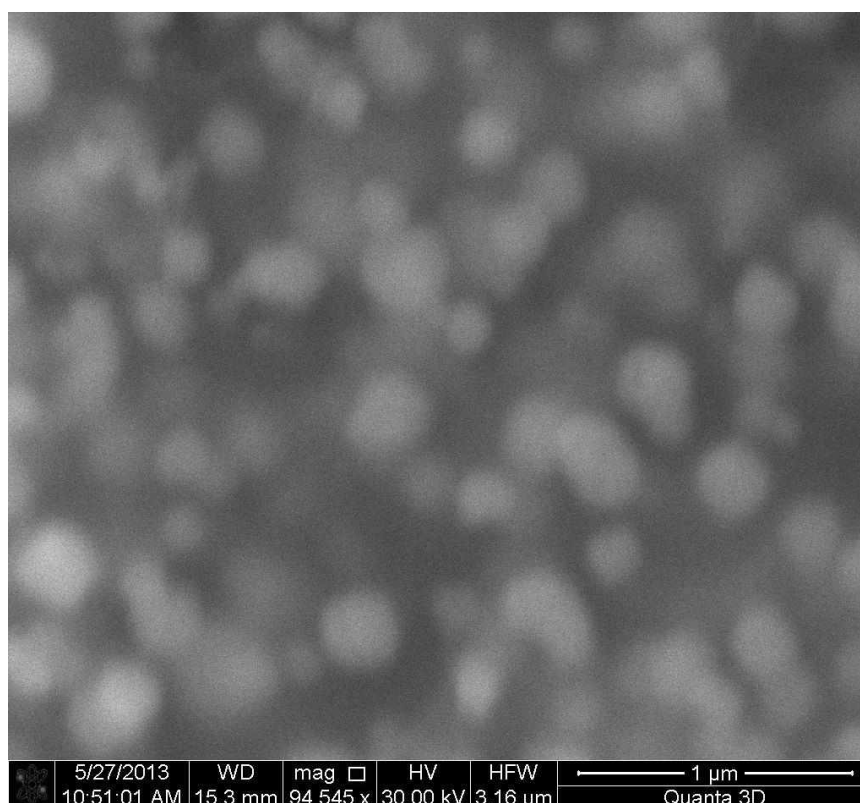


Рисунок 3.3(2). Электронные фотографии фрагмента наночастиц оксида кремния, внутри твердой фазы геля

На рис. 3.4 (линия 1) представлена зависимость среднего радиуса наночастиц кремнезема от концентрации гидроксида натрия.

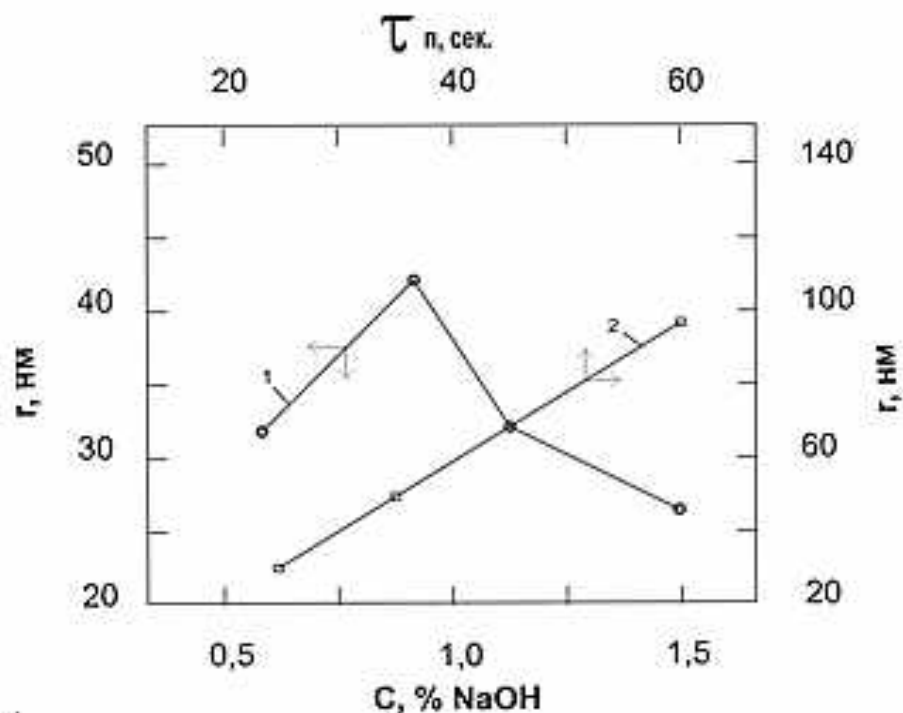


Рисунок 3.4. Зависимость среднего радиуса наночастиц от концентрации гидроксида натрия (1) и от времени перемешивания раствора перед добавлением гидроксида натрия (2).

Для исследования влияния времени предварительного перемешивания на размер наночастиц был выполнен следующий эксперимент. В три порции жидкого стекла (по 10 мл каждая) внесли по 1,2 мл раствора серной кислоты. Затем каждую порцию перемешивали на магнитной мешалке в течение разного времени: 25, 35 и 60 секунд соответственно. После этого к каждой пробе добавили по 0,10 мл раствора гидроксида натрия и продолжили перемешивание до достижения общего времени 2 минуты (при температуре 54°C). На рис.3.4 (линия 2) представлена зависимость среднего радиуса от продолжительности перемешивания. Видно, что для данного раствора в интервале перемешивания 40 секунд, средний радиус наночастиц (r) может измениться в 2-3 раза. Для исследованных нами концентраций (табл.3.2)

величина r мало изменяется при росте концентрации гидроксида натрия и зависимость эта имеет сложный характер.

Влияние времени перемешивания раствора после добавления гидроксида натрия изучали для тех же растворов жидкого стекла (10мл) и серной кислоты (1,2мл) при $pH=9$. Раствор этот в течение одной минуты перемешивают на магнитной мешалке. Далее добавляли 0,12мл раствора гидроксида натрия и готовили три образца со временем перемешиванием 2, 3 и 4 мин. Распределение частиц по размерам после добавления гидроксида натрия и перемешивания 3 и 4 минуты подобны, представленным на рис.3.3(1) и 3.3(2), а средний диаметр частиц соответствует 81нм и 243нм.

Зависимость среднего радиуса наночастиц от продолжительности перемешивания после добавления гидроксида натрия представлены на рис.3.5(линия 1). Здесь, как и на рис.3.2(1) и 3.2(2), размер частиц в зависимости от продолжительности перемешивания растёт почти линейно, повышая величину r более чем в три раза.

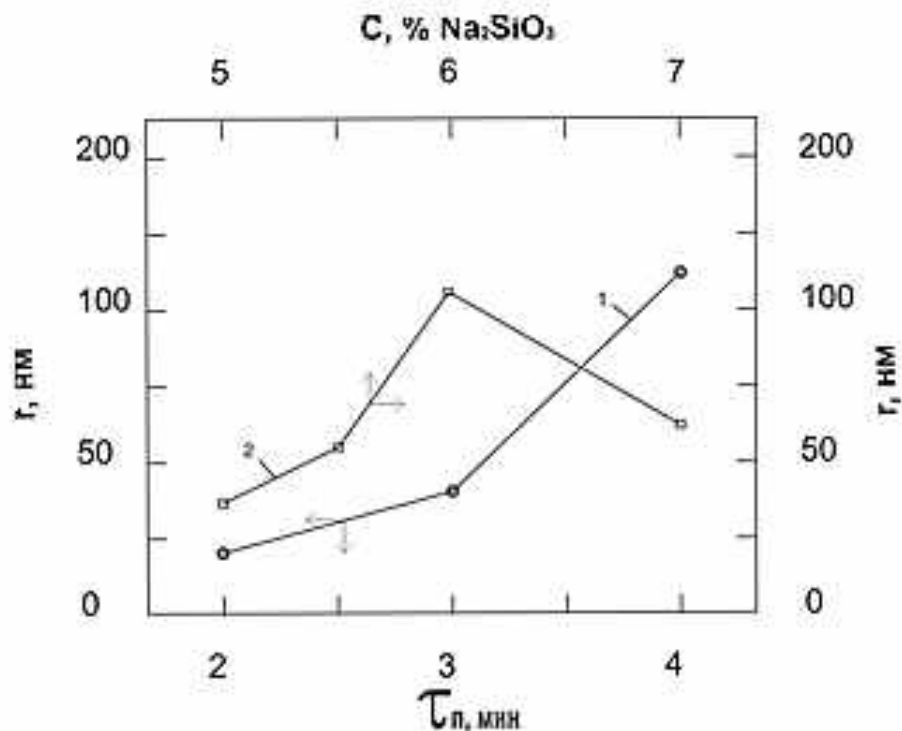


Рисунок 3.5. Зависимость радиуса наночастиц от времени перемешивания раствора после добавления гидроксида натрия (1) и от концентрации жидкого стекла (2)

На рис. 3.5 (линия 2) приведена зависимость радиуса наночастиц от концентрации жидкого стекла.

Зависимость размера наночастиц от температуры в интервале 50 - 90 °С изучали в термостатируемом лабораторном реакторе на 100мл. При этом к раствору 10мл жидкого стекла в процессе перемешивания вначале добавляли 9% серной кислоты, а через 25сек. - 0,8% раствора гидроксида натрия, затем время перемешивания довели до 2,25 мин.

Для определения зависимости радиуса наночастиц от концентрации жидкого стекла, использовали его водные растворы -5; 5,5; 6 и 7 (об. %). К полученным образцам добавляли раствор серной кислоты в объёме, необходимом для достижения $pH = 8$ (точные значения приведены в таблице 3.3). Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 минуты при 40°С. Затем вводили раствор гидроксида натрия до повышения pH до 9. Через 2 минуты перемешивания при температуре 64°С синтез прекращали, снимая образцы с мешалки.

Таблица 3.3. Объемные соотношения компонентов для получения наночастиц

Водные растворы	Номера опытов, состав смеси, об. %			
	1	2	3	4
Жидкое стекло	88,73	88,57	87,56	86,80
Серная кислота	10,64	10,62	11,38	12,15
Гидроксид натрия	0,66	0,79	1,05	1,04

Золи полученные при температуре 50 и 60 °С имели голубоватый оттенок и слегка опалесцировали, а полученные при температуре более 70 °С приобрели указанный цвет через две сутки. На рисунке 3.6(1) и 3.6(2) представлены гистограммы частиц, полученных при температуре 50 и 90 °С, где средний диаметр частиц 111 и 52 нм.

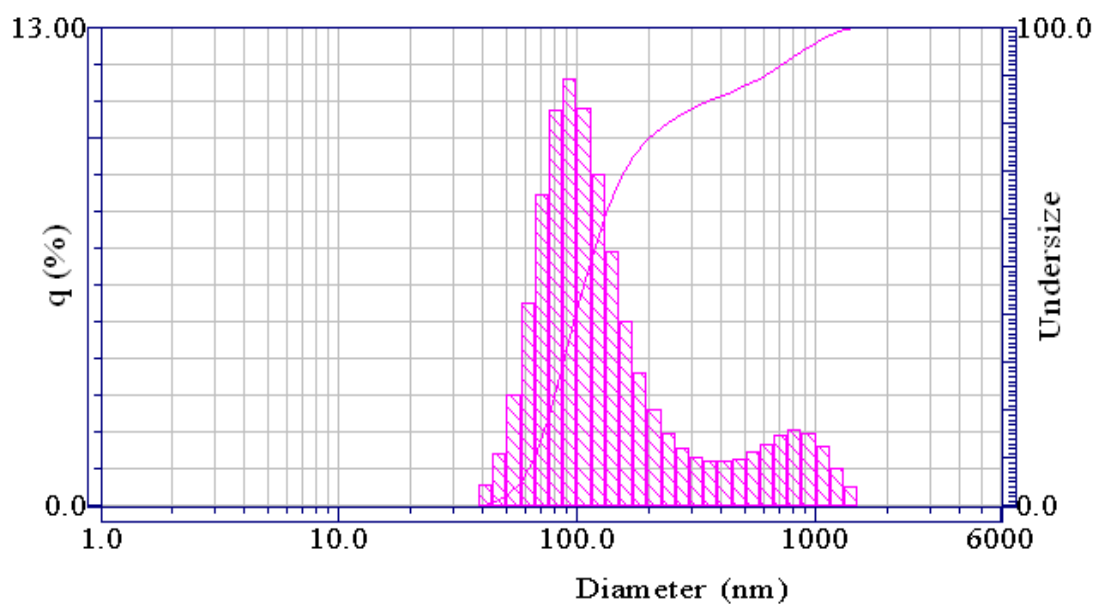


Рисунок 3.6(1). Размеры частиц, полученных при изменении температуры раствора: 50 °C

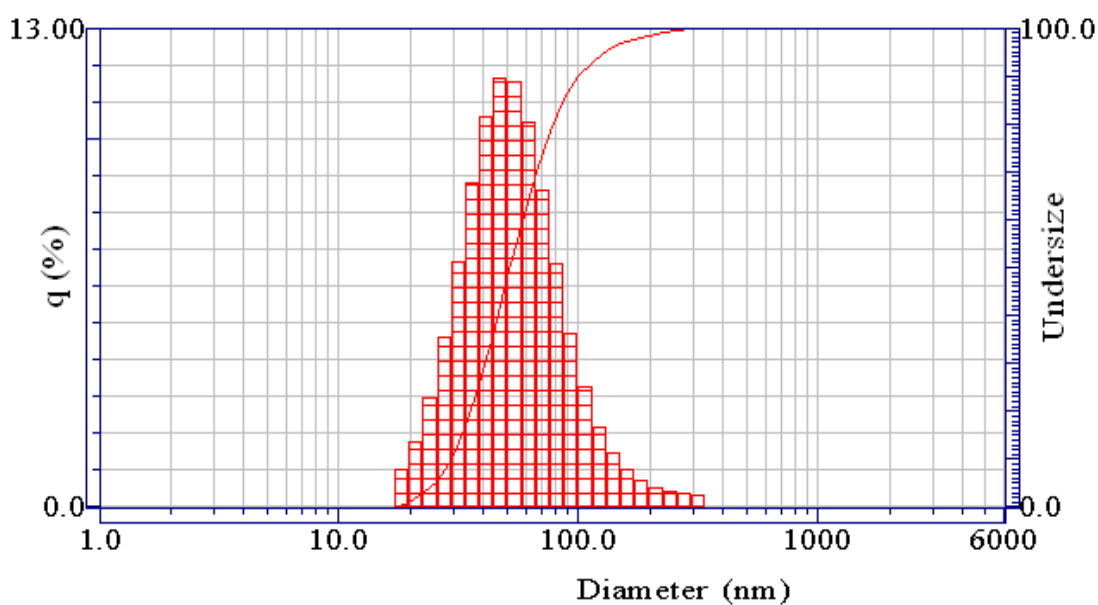


Рисунок 3.6(2). Размеры частиц, полученных при изменении температуры раствора: 90 °C

Зависимость радиуса наночастиц от температуры в указанных выше условиях представлена на рис.3.7. Видно, что радиус частиц уменьшается с повышением температуры.

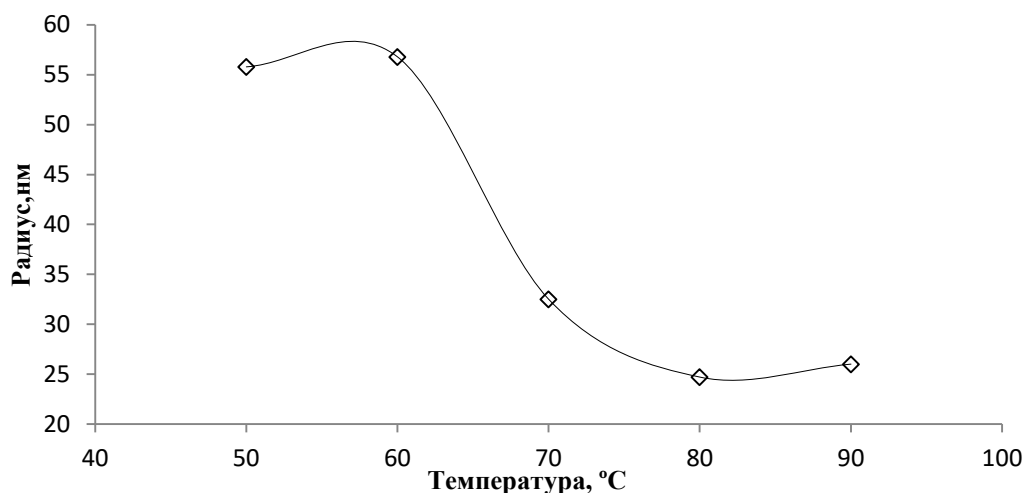


Рисунок 3.7. Зависимость радиуса наночастиц диоксида кремния от температуры раствора

Полученные результаты указывают на высокую чувствительность процесса зарождения и роста наночастиц кремнезема множеству переменных, которые присутствуют в процессе получения коллоидных частиц оксида кремния. Зарождение твердой фазы не состоится, если в реакционной смеси не будет достигнуто строго определенное (для данных условий эксперимента) пересыщение по оксиду кремния. Если оно окажется выше требуемого, сформируется гель. Кроме того, через 1-3 суток после приготовления данных растворов, они переходят в гелеобразное состояние, в которых также наблюдаются наноразмерные частицы от 100 до 250 нм. Именно гелевая составляющая используется в работе в целях улучшения качества композиционных материалов. Представленные результаты исследований позволяют оценить роль каждого из факторов, обычно сопутствующих лабораторному эксперименту получения коллоидных частиц кремнезема и управлять их размером. Получив такой опыт экспериментального получения наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, в настоящей работе проводятся исследования по изучению влияния этой добавки на поверхностные свойства воды, для дальнейшего использования ее в роли модификатора в комплексе с ПАВ гиперпластификаторами для

улучшения качества бетонной и растворной смеси, а также самого вяжущего. Проведены исследования по изучению влияния на поверхностные свойства воды затворения полученных экспериментальными методами наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, наночастиц активированного бентонита ЧР, а также очищенного бентонита природного состава, предназначенного для бетонных и растворных смесей. Переходя к влиянию добавок на физико-механические свойства цемента, основную роль необходимо уделить дисперсности.

Согласно теории Дерягина и Ребиндера [190], развивающей взгляды А.А. Байкова, процесс гидратации цемента включает самопроизвольное диспергирование его зёрен и коагуляционное структурообразование. Адсорбируясь на гидрофильной поверхности цемента, вода проникает в микротрещины, создавая расклинивающее давление. Этот эффект усиливается при введении ПАВ, которые, адсорбируясь на твёрдой фазе, снижают её поверхностную энергию. Это облегчает проникновение воды и уменьшает силы сцепления между частицами. В результате в системе формируется тиксотропная коагуляционная структура, где частицы удерживаются в основном силами Ван-дер-Ваальса [190].

Экспериментальные данные [191] подтверждают этот механизм. Увеличение дозировки ПАВ (до оптимальной концентрации) приводит к более узкому распределению частиц по размерам и сдвигу пика распределения в сторону меньших радиусов.

Таким образом, можно предположить, что варьирование концентрации ПАВ в цементном тесте, за счёт снижения поверхностного натяжения и усиления диспергирующего действия, будет повышать удельную поверхность частиц. Это, в свою очередь, должно положительно сказаться на структурных характеристиках формирующегося цементного камня.

3.3. Влияние полученных нанодобавок и ПАВ на поверхностное натяжение воды

Литературные данные свидетельствуют о существовании оптимального диапазона удельной поверхности цемента для прочности. С одной стороны, её увеличение до 13000 см²/г повышает прочность, но сверхтонкий помол (~25000 см²/г) приводит к её резкому падению [192]. С другой стороны, для достижения высоких прочностных характеристик бетонов часто рекомендуют цементы с удельной поверхностью 4500–6000 см²/г. Но увеличение этого показателя в заводских условиях приводит к повышенным энергозатратам. Поэтому повышение дисперсности и улучшение гранулометрического состава цемента введением поверхностно-активных веществ, в результате чего вода затворения принимает более низкие показатели поверхностного натяжения, тем самым увеличивая ее смачиваемую способность, представляет высокую актуальность. Учитывая такие обстоятельства, проводили определение поверхностного натяжения воды в присутствии различных концентраций ПАВ приведенных в главе 2.

3.3.1. Исследования поверхностного натяжения воды под действием ПАВ

Микроскопические исследования выявляют наличие микротрещин различной ширины на поверхности цементных зёрен. Высокое поверхностное натяжение чистой воды ограничивает её способность проникать в эти дефекты. Введение ПАВ и наночастиц (Одолит-К, Frem Giper S-TB, Frem Giper S-SB, золь-гель кремниевой кислоты, бентонит) снижает поверхностное натяжение, способствуя образованию тонких плёнок с высокой проникающей способностью в поры и трещины. Когда поверхностно-активные молекулы достигают участков трещины шириной в одну-две молекулы, они создают расклинивающее давление. Это явление, известное как адсорбционно-расклинивающий эффект Ребиндера [190,193], может создавать давление на стенки трещины до 1000 кгс/см². В результате

таких изменений в структуре воды затворения она способна проникать в микротрещины, куда обычная вода (немодифицированная) не может проникать из-за большей толщины пленки. Чем меньше значение поверхностного натяжения воды, тем тоньше ее пленка и выше проникающая способность, а также увеличивается расклинивающее давление, стремящееся разорвать пленку воды. За исключением случая, когда наступает критическая концентрация мицеллообразования. При наступлении ККМ образующиеся мицеллы сосредотачиваются в межзерновом пространстве вяжущего и наполнителей, что приводит к разуплотнению дисперсной системы и в конечном итоге способствует к образованию большого объема пор. Определение поверхностного натяжения проводили на водопроводной воде. В неё вводили ПАВ в концентрации 2–6% от массы воды. Рабочие растворы готовили, добавляя в 25 мл воды один из исследуемых гиперпластификаторов (Frem Giper S-TB, Frem Giper S-SB или Одолит-К) и тщательно перемешивая. На основании проведённых измерений были получены значения поверхностного натяжения водных растворов с добавками гиперпластификаторов Frem Giper S-TB, Frem Giper S-SB и Одолит-К (рис. 3.8).

Исследование влияния модификаторов (ПАВ) на изменение поверхностного натяжения воды показывает значительное снижение последнего. По изотермам (рис.3.8) видно, что в интервале концентраций 1–4% поверхностное натяжение достаточно эффективно снижается от 72,5 мН/м до 42,8 мН/м.

При введении Одолит-К снижение происходит до значений концентрации равных 5%. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к образованию ККМ (критическая концентрация мицеллообразования). Об этом свидетельствует и выпрямление изотерм при введении всех трех ПАВ, концентрациях 5–6%. При введении Одолит-К, в концентрациях от 1 до 6%, поверхностное натяжение воды плавно снижается до отметки 49,9 мН/м,

затем происходит выпрямление. Добавка Frem Giper S-SB среди использованных ПАВ оказалась менее эффективной.

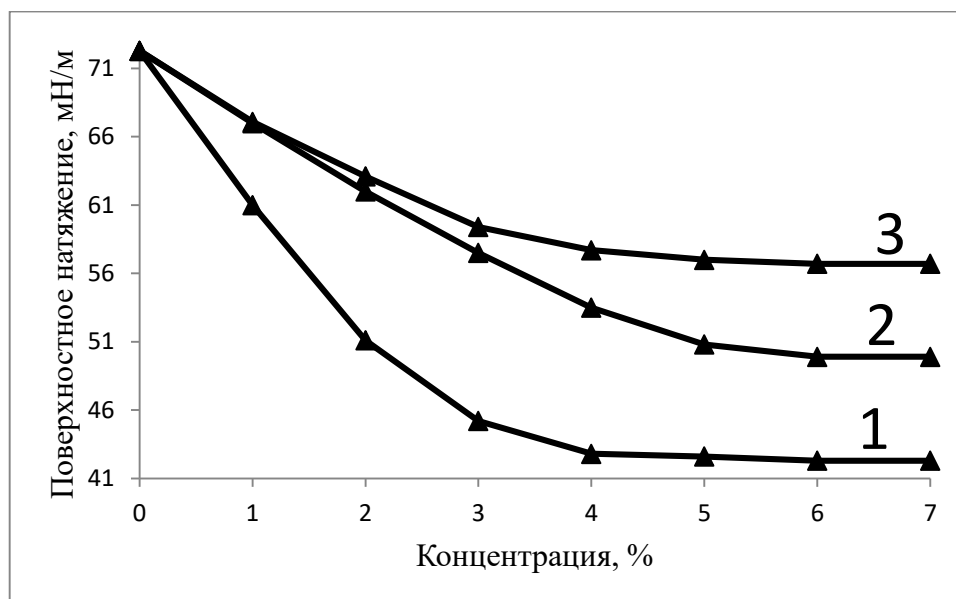


Рисунок 3.8. Изотерма поверхностного натяжения воды в зависимости от увеличения концентрации 1-Frem Giper S-TB; 2-Одолит-К; 3-Frem Giper S-SB

При концентрациях 1-6% максимально низкое значение поверхностного натяжения, которое удастся достичь, равно 56,7 мН/м. Наибольшую эффективность на поверхностные свойства воды показала добавка Frem Giper S-TB. Максимально низкое значение 42,3 мН/м достигнуто при концентрации 6%. При этом концентрация добавки всего в 4% обеспечивает снижение поверхностного натяжения воды до 42,8 мН/м, что является наиболее эффективным показателем среди исследованных ПАВ.

3.3.2. Исследования поверхностного натяжения воды под действием разработанных наночастиц и ПАВ в комплексе

Исследования, связанные с поверхностным натяжением систем «вода-бентонит», были проведены коллегами [108]. В опытах также использовалась бентонитовая глина природного происхождения месторождения Чеченской Республики.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис 3.9. Как видно, по измерениям, концентрационные зависимости характеризуются глубоким минимумом в области 3–4% бентонита, что также было доказано в работе [109].



Рисунок 3.9. Изменение поверхностного натяжения воды от изменения концентрации твердой фазы в системе вода-бентонит

Интерпретация минимума на изотермах поверхностного натяжения бентонитовых суспензий остаётся предметом научного интереса. В исследовании [109] этот минимум объясняют положительной адсорбцией ионов натрия, которая, как предполагают авторы, служит признаком фазового перехода системы — достижения критической концентрации структурообразования (ККС) и начала формирования пространственной структуры. Такие структуры возникают самопроизвольно, поскольку в соответствии с принципом Гельмгольца их образование сопровождается уменьшением избыточной межфазной энергии Гиббса и соответствующим ростом энтропии системы [110].

Автором настоящей работы проведены исследования по изучению влияния данной бентонитовой глины в комплексе с ПАВ Frem Giper S-TB на поверхностное натяжение воды, где достигнуты уникальные результаты, представленные на рис.3.10 и таблице 3.4.

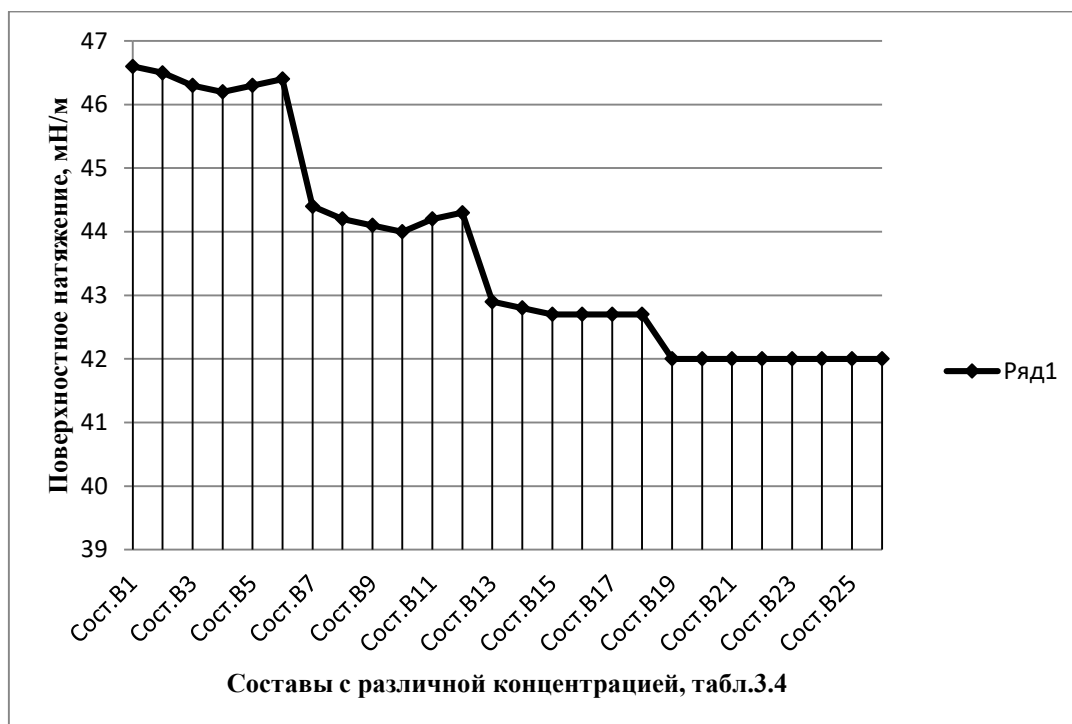


Рисунок 3.10. Влияние совместного применения Frem Giper S-Tb и бентонитового порошка на изменение поверхностного натяжения воды (данные составов представлены в таблице 3.4).

Здесь наблюдается активное снижение поверхностного натяжения. Максимально низкое значение поверхностного натяжения наблюдается при составах В19-В26. Наиболее приемлемым составом является состав В19 со значением 42 мН/м, где наблюдается экономия компонентов при прочем равном снижении значений поверхностного натяжения. Кроме того, изотерма коррелирует с экспериментальными данными на основе бентонитовой глины. Минимальные значения при концентрациях Frem Giper S-TB от 3 до 5%, в которых имеет место снижение изотермы, наблюдаются при концентрациях бентонита 5%. Такое поведение изотермы, очевидно, также связано с положительной адсорбцией ионов натрия, возникновением пространственной

структуры ККС. При более высоких концентрациях Frem Giper S-TB видно, что в суспензии преобладает критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), при этом усиленное влияние на значение поверхностного натяжения, достигавшееся при 5% бентонита, неэффективно.

Таблица 3.4. Влияние добавок Frem Giper S-TB и бентонитового порошка на поверхностное натяжение воды

Образец	Вода, %	Frem Giper S-Tb, %	Бентонитовый порошок, %	Поверхностное натяжение, мН/м
Состав В1	100	3	2	46,6
Состав В2	100	3	3	46,5
Состав В3	100	3	4	46,3
Состав В4	100	3	5	46,2
Состав В5	100	3	6	46,3
Состав В6	100	3	7	46,4
Состав В7	100	4	2	44,4
Состав В8	100	4	3	44,2
Состав В9	100	4	4	44,1
Состав В10	100	4	5	44
Состав В11	100	4	6	44,2
Состав В12	100	4	7	44,3
Состав В13	100	5	2	42,9
Состав В14	100	5	3	42,8
Состав В15	100	5	4	42,7
Состав В16	100	5	5	42,7
Состав В17	100	5	6	42,7
Состав В18	100	5	7	42,7
Состав В19	100	6	2	42,0
Состав В20	100	6	3	42,0
Состав В21	100	6	4	42,0
Состав В22	100	6	5	42,0
Состав В23	100	6	6	42,0
Состав В24	100	6	7	42,0
Состав В25	100	7	5	42,0
Состав В26	100	8	6	42,0

Помимо бентонитовой глины природного происхождения актуальным является исследование эффективности, активированной с помощью NaCl

суспензии наночастиц бентонита. С использованием полученной активированной наносуспензии бентонита проведены исследования по изучению ее влияния при отдельном и комплексном применении совместно с Frem Giper S-TB. Результаты экспериментальных значений представлены на рис.3.11, 3.12 и таблице 3.5.

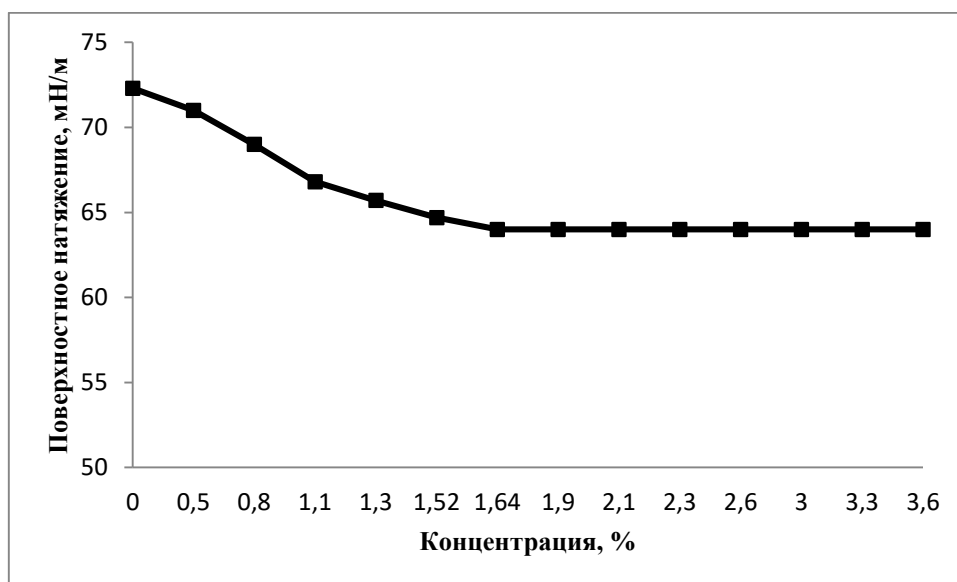


Рисунок 3.11. Изменение поверхностного натяжения системы: вода и активированная наносуспензия бентонита

По рис.3.11 видно, что поверхностное натяжение снижается с увеличением концентрации активированной наносуспензии бентонита. Максимально низкое значение достигается при концентрациях от 1,64 %. При дальнейшем увеличении концентрации снижения не происходит, изотерма выпрямляется; очевидно, это связано с наступлением критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Более высокую эффективность показало комплексное использование активированной наносуспензии бентонита совместно с Frem Giper S-TB. По рис. 3.12 и таблице 3.5 можно утверждать, что при такой композиции добавок, изотерма поверхностного натяжения снижается до значений 41,69 мН/м.

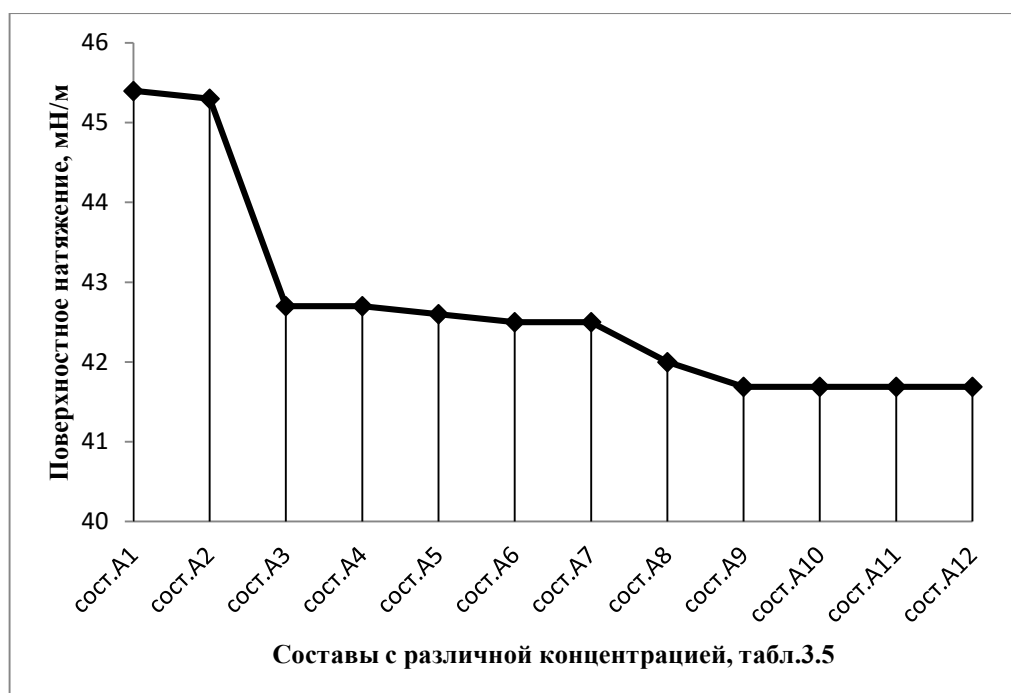


Рисунок 3.12. Изменение поверхностного натяжения воды при совместном введении Frem Giper S-Tb и активированной наносуспензией бентонита

Таблица 3.5 Влияние добавок Frem Giper S-Tb и активированной наносуспензией бентонита на поверхностное натяжение воды

Образец	Вода, %	Frem Giper S-Tb, %	Активированная наносуспензия бентонита, %	Поверхностное натяжение, мН/м
Состав А1	100	3	1,40	45,40
Состав А2	100	3	1,52	45,30
Состав А3	100	4	1,40	42,70
Состав А4	100	4	1,52	42,70
Состав А5	100	5	1,4	42,60
Состав А6	100	5	1,52	42,50
Состав А7	100	5	1,65	42,50
Состав А8	100	6	1,40	42,00
Состав А9	100	6	1,52	41,69
Состав А10	100	6	1,65	41,69
Состав А11	100	7	1,52	41,69
Состав А12	100	7	1,65	41,69

Максимальную эффективность показали составы от А9 по А12. На этом промежутке изотермы составы достигают ККМ. Оптимальным для использования в получении композиционных материалов является состав А9, где сочетается сравнительно низкая концентрация Frem Giper S-TB с наносуспензией.

Необходимо также отметить высокую актуальность исследования поверхностной активности с использованием наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, которые также были разработаны автором настоящей работы.

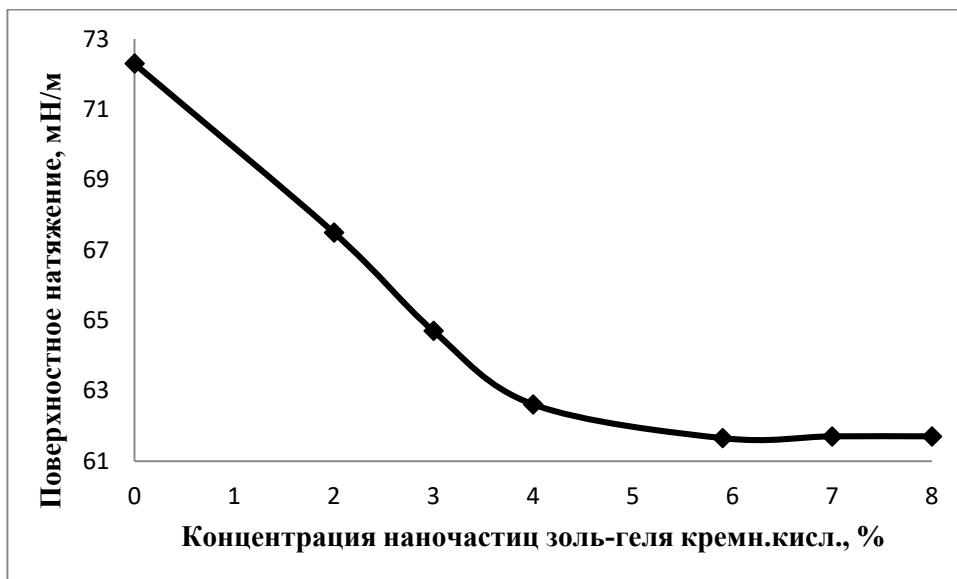


Рисунок 3.13. Изменение поверхностного натяжения системы вода-наночастицы золь-геля кремниевой кислоты

Наночастицы золь-геля кремниевой кислоты эффективно снижают поверхностное натяжение, достигая минимума (61,65 мН/м) при концентрации 0,59%. Комбинация этих частиц с гиперпластификатором Frem Giper S-TB даёт синергетический эффект, обеспечивая наибольшее снижение данного параметра (данные на рис. 3.14 и в табл. 3.6).

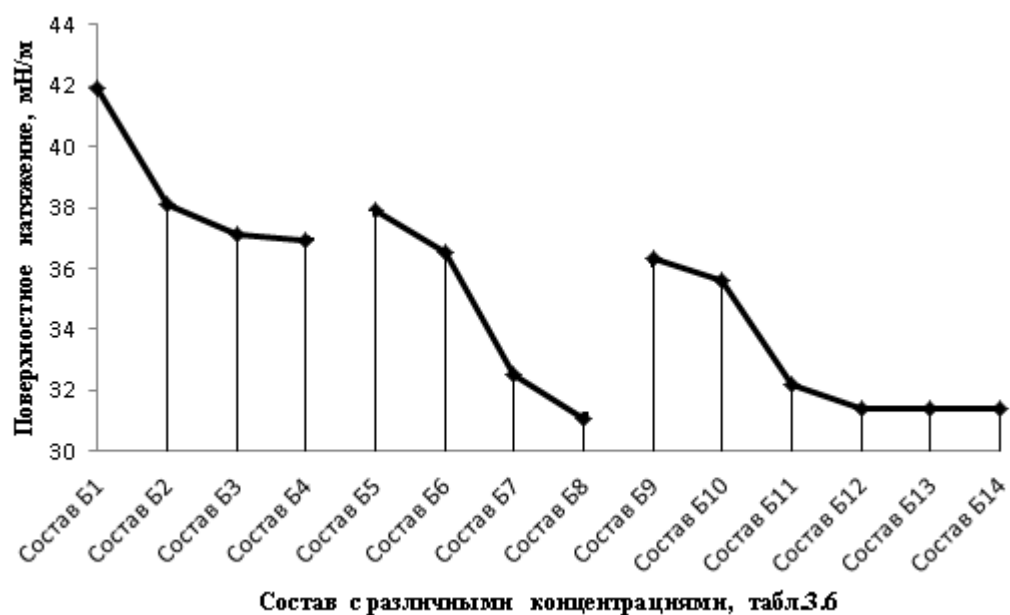


Рисунок 3.14. Влияние двух добавок (Frem Giper S-Tb и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты) совместно на изменение поверхностного натяжения воды

Таблица 3.6. Влияние добавок Frem Giper S-Tb и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты на поверхностное натяжение воды

Образец	Вода, %	Frem Giper S-Tb, %	Золь-гель кремниевой кислоты, %	Поверхностное натяжение, мН/м
Состав Б1	100	2	3,92	41,89
Состав Б2	100	4	3,92	38,10
Состав Б3	100	6	3,92	37,11
Состав Б4	100	8	3,92	36,90
Состав Б5	100	2	5,9	37,90
Состав Б6	100	4	5,9	36,55
Состав Б7	100	6	5,9	32,50
Состав Б8	100	8	5,9	31,95
Состав Б9	100	2	6,5	36,30
Состав Б10	100	4	6,5	35,60
Состав Б11	100	6	6,5	32,20
Состав Б12	100	8	6,5	31,40
Состав Б13	100	1,0	5,9	31,40
Состав Б14	100	1,0	6,5	31,40

Анализ изотермы (рис. 3.14) и данных таблицы 3.6 показывает, что поверхностное натяжение закономерно снижается с ростом концентрации гиперпластификатора Frem Giper S-TB. Дополнительное введение наночастиц золь-геля кремниевой кислоты усиливает этот эффект, причём наиболее оптимальным является состав Б12, обеспечивающий минимальное значение поверхностного натяжения — 31,4 мН/м.

По сравнению с комплексной добавкой на основе Frem Giper S-TB и активированного бентонита, система с наночастицами золь-геля кремниевой кислоты снижает поверхностное натяжение на 25%. Важно отметить, что именно при малых концентрациях гиперпластификатора синергетический эффект от наночастиц проявляется наиболее значительно.

Таким образом, представленная комплексная система демонстрирует оптимальные характеристики и является перспективной основой для создания композиционных материалов с заданными физико-механическими свойствами.

Влияние поверхностного натяжения водных растворов гиперпластификаторов на свойства цементного вяжущего было изучено детально. Методика и результаты этих исследований изложены в подразделе 3.4.

3.4. Исследование влияния добавок гиперпластификаторов на изменение гранулометрии и дисперсности цемента

Гранулометрический состав частиц исследовали на анализаторе HORIBA LB-550, работающем по принципу регистрации рассеянного частицами света. Для диспергирования использовали водный раствор гиперпластификатора (Frem Giper S-TB или Одолит-К) в оптимальной концентрации. Перед анализом цементный порошок просеивали через сито 100 мкм; отобранную крупную фракцию (≥ 100 мкм) взвешивали и диспергировали в приготовленном растворе. Анализ полученной суспензии позволил установить исходный фракционный состав цемента и

зафиксировать появление новых частиц различных размеров. Полученные результаты представлены на рисунках 3.15-3.17

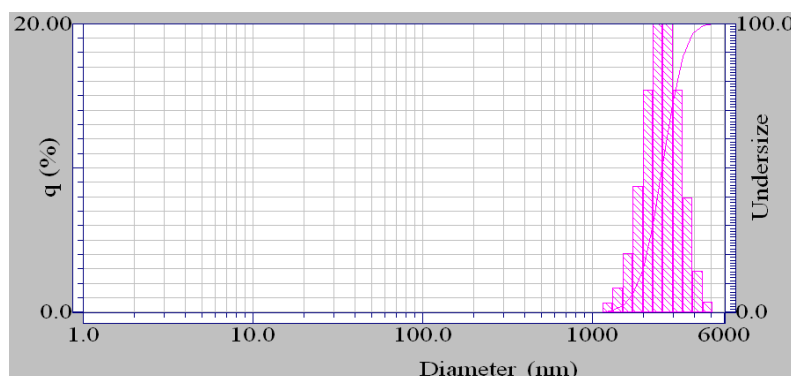


Рисунок 3.15. Размер частиц и их распределения в результате отслаивания от 100 мкм зерен цемента в воде. Размер частиц – 2571нм; динамика – 356

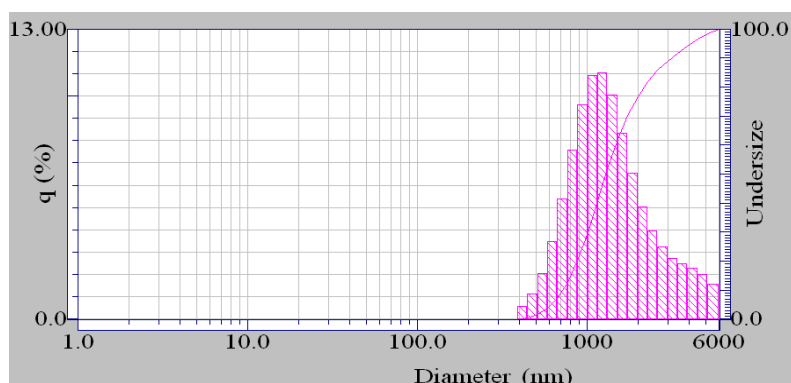


Рисунок 3.16. Размер частиц и их распределения в результате отслаивания от 100 мкм зерен цемента в воде с добавкой гиперпластификатора одолит-К.

Размер частиц – 1289; динамика – 949

Результаты гранулометрического анализа на приборе HORIBA показали, что диспергирование фракции цемента ≥ 100 мкм в концентрированном растворе гиперпластификатора, в отличие от чистой воды, приводит к трёхкратному увеличению количества частиц. При этом средний размер частиц в системе снижается. Наблюдаемый эффект можно объяснить улучшением процесса отслаивания мелких частиц от поверхности крупных цементных зёрен под действием пластифицирующей добавки.

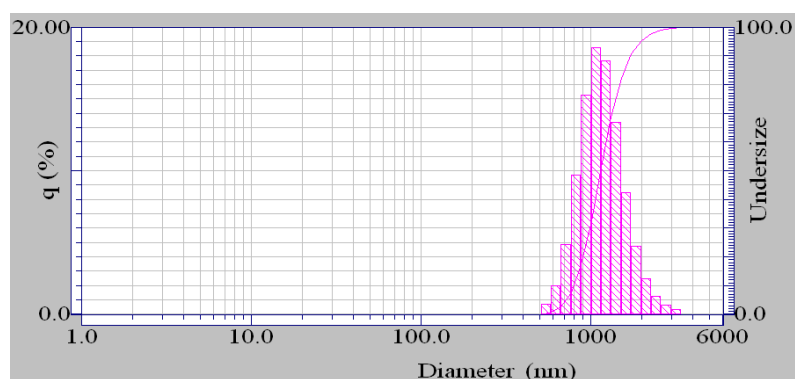


Рисунок 3.17. Размер частиц и их распределения в результате отслаивания от 100 мкм зерен цемента в воде с добавкой гиперпластификатора Frem Giper S-TB. Размер частиц – 1141; динамика – 1261

Для детального анализа влияния ПАВ Frem Giper S-TB на процесс диспергирования использовали два типа цементных порошков: стандартный и специально приготовленный путём 4-минутного помола шихты (клинкер, гипс, железные огарки) в шаровой мельнице РМ-100; значение удельной поверхности данного цементного порошка не превышало $2000 \text{ см}^2/\text{г}$. Исходная микроструктура материалов была изучена, после чего с помощью анализатора частиц сравнивали эффективность их диспергирования в воде с ПАВ и без него. Ниже приведены микрофотографии двух цементов, сделанные на РЭМ (рис. 3.18 - 3.19).

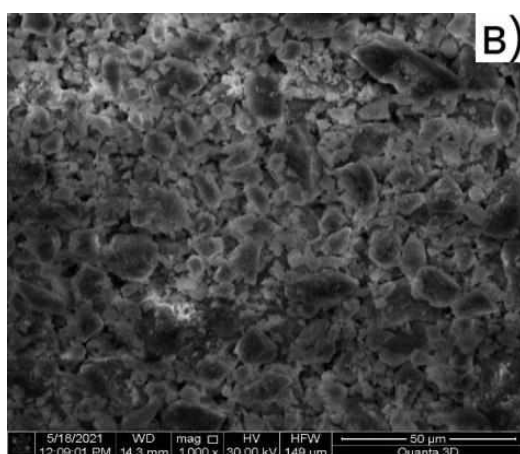


Рисунок 3.18. Цемент $S_{уд}=3200 \text{ г/см}^2$

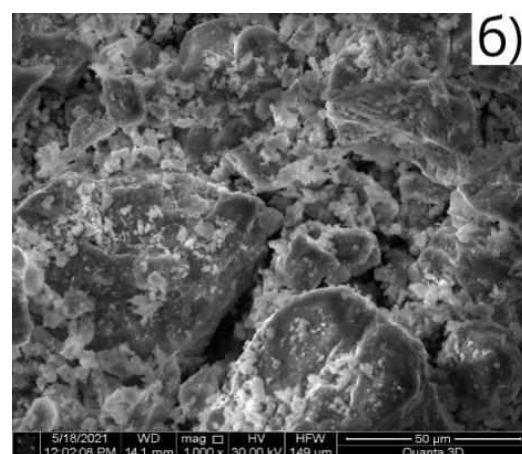


Рисунок 3.19. Цемент $S_{уд}=1600 \text{ г/см}^2$

Цемент грубого помола (4 мин) отличается от стандартного наличием значительной доли крупных зёрен размером 40–50 мкм. Для проверки эффекта максимального диспергирования, выявленного анализатором частиц при использовании ПАВ Frem Giper S-TB, дальнейшие эксперименты проводили именно на этом материале — цементе пониженной тонкости помола с удельной поверхностью 2000 см²/г.

Полученные цементные суспензии непосредственно после приготовления перемешивали в течение 30 секунд. Затем их разливали в термостойкие стеклянные чашки, на дно которых были предварительно помещены предметные стёкла. Образцы сушили в сушильном шкафу при постоянной температуре 100 °С. После высушивания предметные стёкла с зафиксированными на них плёнками извлекали, устанавливали на столик для образцов и исследовали поверхность с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 3D.

На рис. 3.20 и 3.21 представлены микрофотографии частиц цементного порошка с удельной поверхностью 2000 см²/г, диспергированного в чистой воде и в водном растворе ПАВ (Frem Giper S-TB) соответственно.

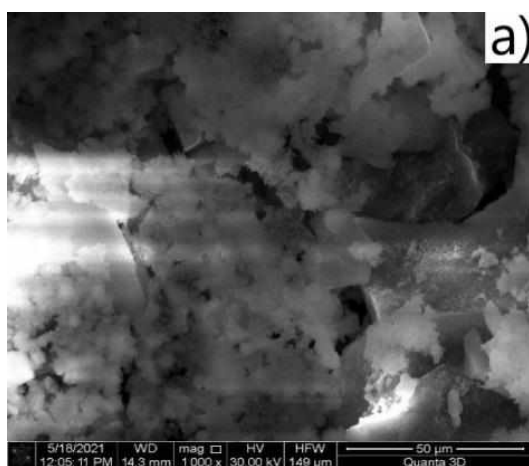


Рисунок 3.20. Цемент диспергированный в дистиллированной воде

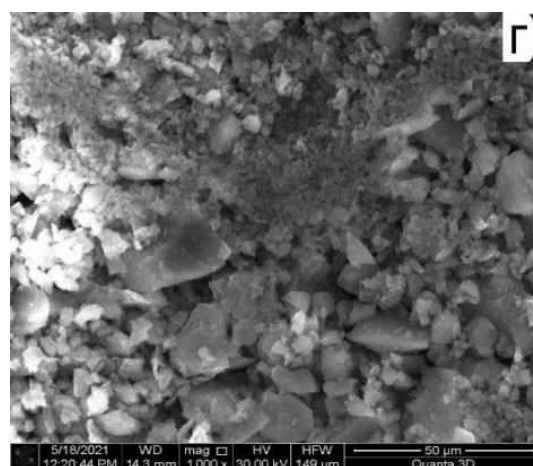


Рисунок 3.21. Цемент диспергированный в воде с ПАВ (Frem Giper S-TB)

Данные растровой электронной микроскопии служат визуальным подтверждением результатов гранулометрического анализа. Микрофотографии показывают, что обработка ПАВ (Frem Giper S-TB) приводит к радикальному изменению структуры: вместо неоднородной смеси крупных и мелких зёрен (рис. 3.20) формируется однородная мелкодисперсная система (рис. 3.21). Это прямо указывает на высокую эффективность ПАВ как диспергирующего агента.

Проведённые исследования позволяют сформулировать следующие ключевые выводы:

1. Механизм самодиспергирования: При снижении поверхностного натяжения водной среды до значений, близких к критическим, система становится способной к самопроизвольному диспергированию без внешнего механического воздействия.

2. Эффект модификации ПАВ: Использование высокоэффективных ПАВ (гиперпластификаторов) при замесе грубодисперсных цементов ($S_{уд} = 1800\text{--}2800 \text{ см}^2/\text{г}$) приводит к значительному повышению их удельной поверхности за счёт снижения поверхностного натяжения.

3. Подтверждение диспергирующего действия: Данные РЭМ-микроскопии визуально подтверждают, что введение ПАВ в воду затворения вызывает дополнительный диспергирующий эффект, измельчая цементные агломераты.

4. Оптимальная добавка: Наиболее эффективным из изученных гиперпластификаторов является Frem Giper S-TB. Его применение обеспечивает минимальные значения поверхностного натяжения и, как следствие, максимальную степень диспергирования цементного порошка.

Поэтому в настоящей работе, для получения высоких прочностных показателей в составе комплексной добавки с наночастицами золь-геля кремниевой кислоты и наночастицами активированного бентонита была использована добавка - гиперпластификатор Frem Giper S-TB. Оптимизация гранулометрического состава цемента с помощью ПАВ может служить

основой для энергосберегающей технологии, позволяющей сократить энергозатраты и время помола на производстве. Таким образом, использование этих добавок при изготовлении бетонов и растворов может привести к более оптимальному распределению зерен цемента за счет эффекта дополнительного диспергирования вяжущего. Поэтому были проведены исследования по изучению влияния этих добавок, а также добавок наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, бентонитового порошка и суспензии активированного бентонита ЧР на реологические свойства и прочность цементного камня.

3.5. Исследование влияния ПАВ на размеры частиц некоторых порошков и уплотнение цементной дисперсии

Как показано в подглаве 3.3, исследование влияния модификаторов (ПАВ) на изменение поверхностного натяжения воды показывает значительное снижение последнего. Добавка Frem Giper S-TB, использованием которой достигается максимальный эффект при снижении поверхностного натяжения воды, применена для получения экспериментальных данных о дисперсности природных и искусственных материалов. Действие ПАВ-гиперпластификаторов и их влияние на изменения поверхностного натяжения воды показаны в опытах по исследованию размеров частиц цементного порошка, бентонита и молотого кварцевого песка. Для этого получен цементный порошок с размерами зерен 40 мкм, природный бентонитовый порошок и молотый кварцевый песок с удельной поверхностью 4800 см²/г. Из цемента и кварцевого песка отобрали по 0,5 г пробы, а из бентонитового порошка 0,25г, так как этот порошок имеет высокую удельную поверхность (около 16000 см²/г). Пробы данных дисперсий поместили в кювету с чистой водой и водой с добавкой Frem Giper S-TB в количестве 4% от ее массы для анализа дисперсности частиц. Концентрация 4% выбрана из условия предотвращения возникновения ККМ

(Рис.3.8). Затем кювету, содержащую пробу порошка с водой, тщательно встряхивали в течение 10 секунд и ставили в анализатор частиц.

Первым проанализировали взвесь порошка молотого кварцевого песка (рис.3.22), которая остается при осаждении более крупной дисперсии. По полученным гистограммам видно, что частицы кварцевого песка в воде с Frem Giper S-TB по сравнению с той же дисперсией в обычной воде имеют меньший диаметр.

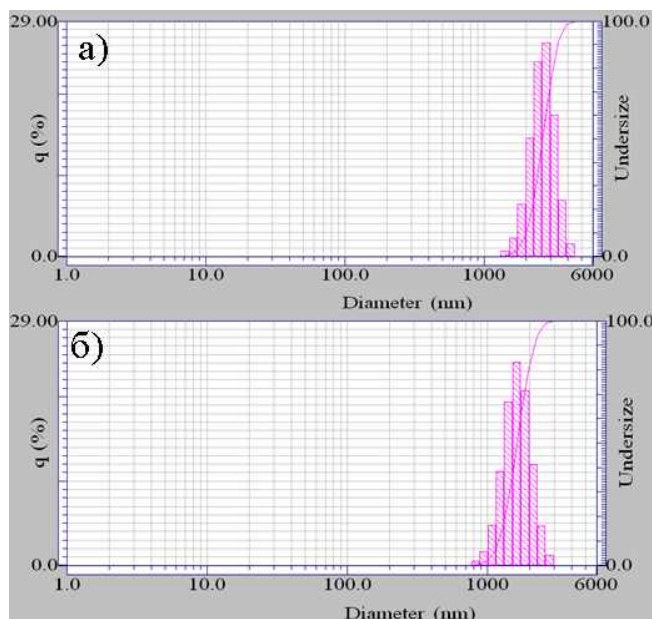


Рисунок 3.22. а)измельченный кварцевый песок с $S_{уд}=4800 \text{ см}^2/\text{г}$ в воде, 5 мин отстаивания, размер частиц 2627нм, динамика 661; б) измельченный кварцевый песок с $S_{уд}=4800 \text{ см}^2/\text{г}$ в воде с ПАВ Frem Giper S-TB, 5 мин отстаивания, размер частиц 1620нм, динамика 1179

Видно, что после введения ПАВ среднее значение размеров частиц равно 1620 нм, что на целый микрон меньше, чем при обычной воде. Динамика частиц при этом также увеличивается почти в 2 раза. Это объясняет увеличение числа частиц за счет диспергирующего эффекта при введении в воду затворения Frem Giper S-TB. Оптимизация гранулометрии как цемента, так и мелкого заполнителя ведёт к улучшению качества мелкозернистых бетонов (глава 4). Диспергирование заполнителя способствует повышению прочности мелкозернистого бетона из-за развала

слабых зерен в результате проникновения воды с низким поверхностным натяжением и более тонкой пленкой в межзерновое пространство, а также формированию большего количества плотных и однородных связей между заполнителем и вяжущим в результате затворения цементного теста. Заполнение пустот между мелким заполнителем и вяжущим частицами, имеющими близкий минералогический состав, увеличивает эффективность повышения плотности бетонов. Эффективность в повышении дисперсности при введении ПАВ кроме песка, показал еще природный бентонитовый порошок рис.3.23.

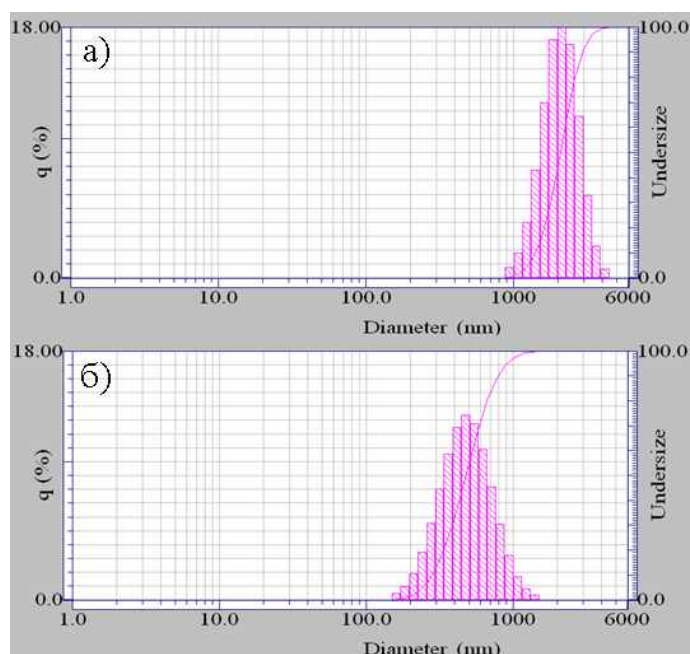


Рисунок 3.23. а) бентонит в воде, 5 мин отстаивания, размер частиц 2069нм, динамика 318; б) бентонит в воде с ПАВ Frem Giper S-TB, 5 мин отстаивания, размер частиц 476нм, динамика 384

По гистограммам (рис.3.23) наблюдается сравнительно более высокая дисперсность бентонита в результате использования ПАВ. В обычной воде без добавки средний размер частиц равен 2069 нм, при введении Frem Giper S-TB в воду затворения, диаметр частиц становится меньше в 4 раза (476 нм), хотя динамика частиц при этом увеличивается незначительно. Полученные

экспериментальные значения указывают на высокую эффективность ПАВ при воздействии на мягкий и хрупкий материал. В отличие от молотого кварцевого песка и бентонита, которые являются однородными и природными материалами, имеющими индивидуальные свойства и химический состав, цементный порошок является более сложным по структуре строительным материалом, состоящим из клинкера и природного гипсового камня. Необходимо отметить, что, как и в предыдущих опытах с кварцевым песком и бентонитом, крупные зерна цементного порошка осаждаются сразу после встряхивания. Поэтому дисперсному анализу подвергается наиболее мелкодисперсная часть, остающаяся в виде суспензии и участвующая в броуновском движении. Распределение частиц по размерам в мелкодисперсной фракции цементного порошка показано на гистограммах (рис.3.24 а и б).

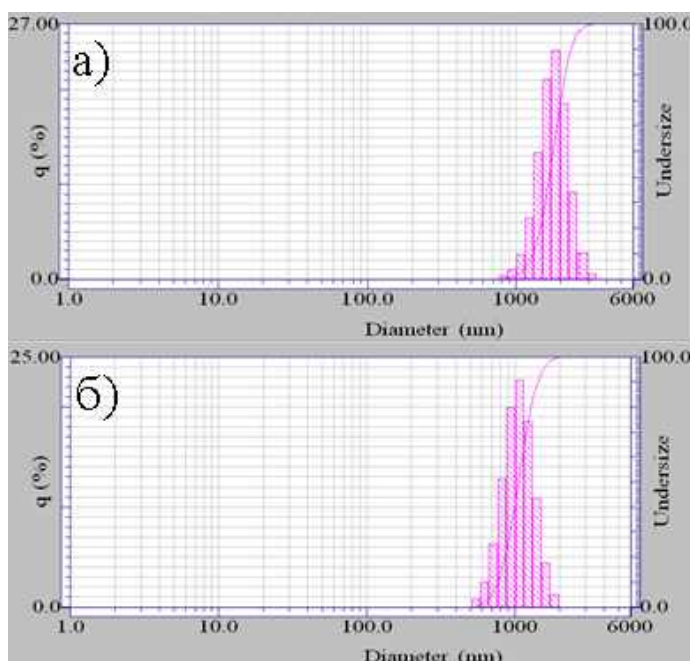


Рисунок 3.24. а) размер частиц и их распределения в результате диспергирования зерен цемента меньше 40 мкм в воде. Диаметр частиц 1780нм; динамика 2270; б) размер частиц и их распределения в результате диспергирования зерен цемента меньше 40 мкм в воде с добавкой

гиперпластификатора Frem Giper S-TB. Диаметр частиц 1050нм; динамика 3170

Полученные результаты указывают на значительные изменения размеров частиц цемента. Диапазон частиц при использовании гиперпластификатора Frem Giper S-TB колеблется от 500 нм до 1100 нм, при этом в образце на чистой воде он равен от 800 до 1250 нм. Средний размер частиц при этом равен 1050 нм и 1780 нм. При этом значение динамики частиц, приравнивающееся к количеству частиц, которые показывает анализатор HORIBA, также подтверждает повышение дисперсности. Видно, что динамика частиц в воде с Frem Giper S-TB равна 3170, а в чистой воде 2270. Из этого можно констатировать, что добавка Frem Giper S-TB приводит к дополнительному диспергированию частиц. Этот эффект получен благодаря снижению значений поверхностного натяжения воды и утончению ее пленки, за счет чего происходит более масштабное и легкое проникновение жидкости в поровое пространство и трещины цементных зерен.

Очевидным является то, что среди используемых трех дисперсий цементный порошок при осаждении после встряхивания делится на слои, которые видны наглядно в результате поставленных опытов.

Эффект от использования ПАВ Frem Giper S-TB с максимальным снижением поверхностного натяжения воды среди исследованных ПАВ в дальнейших исследованиях был применен в целях увеличения плотности цементной суспензии. Поскольку гиперпластификатор является разработкой для модифицирования цементного камня и бетона. Составы образцов с различными концентрациями ПАВ представлены в таблице 3.7.

По рис.3.25 видно, что цементный порошок после осаждения в водопроводной воде (состав 1) имеет объем, равный 4 мл. С увеличением концентрации Frem Giper S-TB, объем осадка цемента в пробирке уменьшается. Уменьшение объема осадка цементного порошка происходит

постепенно до момента, когда концентрация Frem Giper S-TB не будет равна 0,08 г; дальнейшее увеличение концентрации, то есть при 0,16 г и 0,32 г, наоборот, приводит к увеличению осадка цементного порошка.

Таблица 3.7 Состав для определения уплотнения цементного порошка при введении Frem Giper S-TB

Компонент состава	Номер образца						
	1	2	3	4	5	6	7
Вода, г	8	8	8	8	8	8	8
Цемент, г	3	3	3	3	3	3	3
ПАВ, г	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,16	0,32
Объем осадка, мл	4	3,6	3,45	2,8	2,5	2,7	2,9

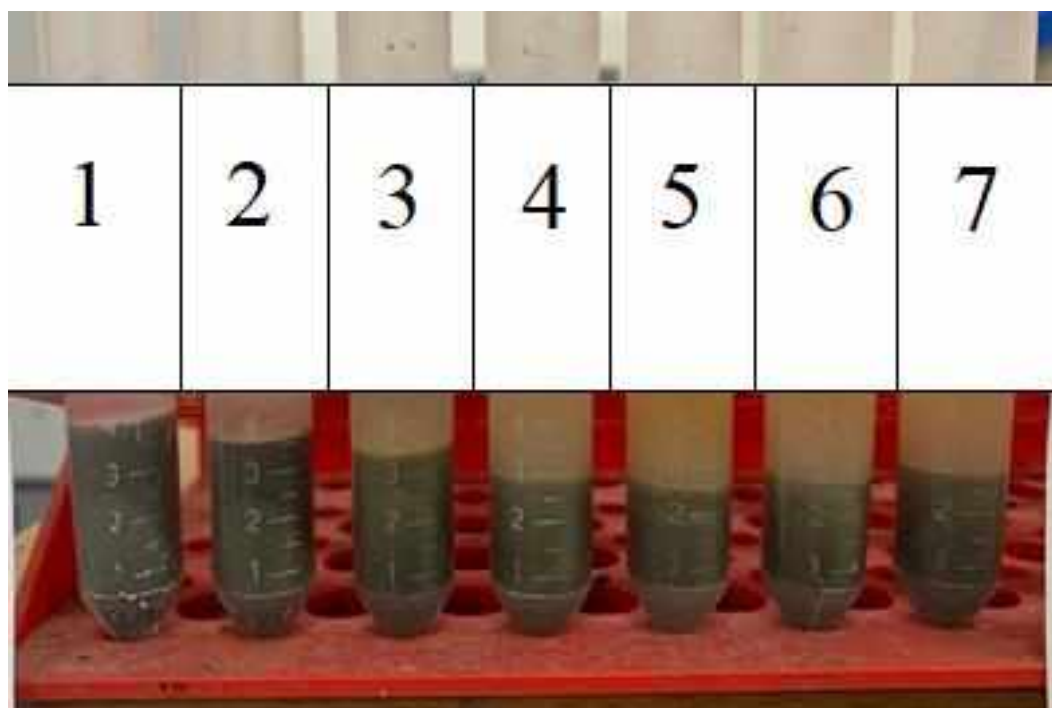


Рисунок 3.25. Зависимость уплотнения цементной дисперсии от концентрации Frem Giper S-TB

Как видно из изотерм поверхностного натяжения и изменения высоты столба осадка цементного порошка, можно сделать вывод о том, что при 4% концентрации ПАВ возникает ККМ, которая, как видно по столбам осадка, ведет к увеличению объема осадка. Это происходит потому, что подавляющее количество ПАВ вдали от ККМ поступает на поверхность пленки, а с приближением к ККМ или при ККМ переходит в ее объем. Усиление эффекта расклинивающего давления происходит с добавлением ПАВ. То есть вдали от ККМ, при концентрациях от 0 до 0,5%, по изотерме поверхностного натяжения расклинивающее давление высокое и имеет место для повышения уровня осадка цементного порошка в пробирке. При близких значениях концентрации ПАВ к образованию ККМ происходит максимальное снижение расклинивающего давления, что подтверждается сильно уплотненным столбом осадка цементной дисперсии при концентрации 0,08 г Frem Giper S-TB.

Затем, при достижении ККМ и ее увеличении при концентрациях 0,16г и 0,32 г, происходит повышение уровня осадка цементного порошка. Это показывает резкое увеличение расклинивающего давления пленки воды с повышением концентрации ПАВ. Здесь, как указано в литературе [112], подавляющее количество ПАВ поступает не на поверхность пленки, а, наоборот, в ее объем, что и приводит к увеличению объема самого порошка, раздвигая зерна цемента.

Возникающее при таком процессе экранирующее действие приводит к более резкому понижению расклинивающего давления. Учитывая такие особенности поведения пленок воды в присутствии ПАВ, в суспензиях цементного порошка происходят описанные ниже процессы.

Для определения толщины пленок мы воспользовались результатами изменения среднего размера частиц до и после введения ПАВ. При этом средний размер зерен в воде исходного порошка цемента составил 1780 нм, а удельная поверхность данной дисперсии уже была известной и составляла 3100 см²/г. Интерпретируя средним размером частиц в результате введения

ПАВ и коррелируя их с данными на чистой воде, то есть размером частиц 1780 нм и 1050 нм (разница в дисперсности 59%), рассчитываем удельную поверхность цементного порошка после диспергирования. При таком соотношении размеров частиц до и после введения ПАВ она будет равна 4900 см²/г.

Добавка 0,08 г Frem Giper S-TV обеспечивает уплотнение осадка порошка на 38% относительно контрольного. Такое поведение суспензий, вероятно, связано с интенсивно снижающимися значениями поверхностного натяжения, которое происходит с увеличением концентрации Frem Giper S-TV от 0 до 4%. Очевидно, мицеллообразование в межзерновом пространстве при дальнейшем увеличении концентрации Frem Giper S-TV приводит к увеличению объема осадка цементного порошка.

Учитывая особенность повышения плотности дисперсии цемента в воде в присутствии ПАВ, необходимо также отметить, что после сушки эти образцы, как и любой цементный камень, становятся в различной степени прочными и плотными искусственными камнями. Высушенные образцы с добавками Frem Giper S-TV накапливают на себе осадок. В отличие от дисперсии с добавкой, бездобавочный образец на своей поверхности не имеет данного осадка и выраженных слоев. Этот слой осадка располагается на поверхности частиц образца, а его количество меняется пропорционально уплотнению самого цементного камня. Данный слой является очень хрупким и имеет бело-желтый цвет. Авторами настоящей работы проведены исследования по изучению химического состава появившегося бело-желтого слоя и основного темно-серого слоя на различных участках поверхности (рис. 3.26, а и б). Результаты химического анализа, представленные в таблице 3.8, показывают высокую эффективность гиперпластификатора Frem Giper S-TV в поверхностной активности и диспергировании цементной дисперсии.

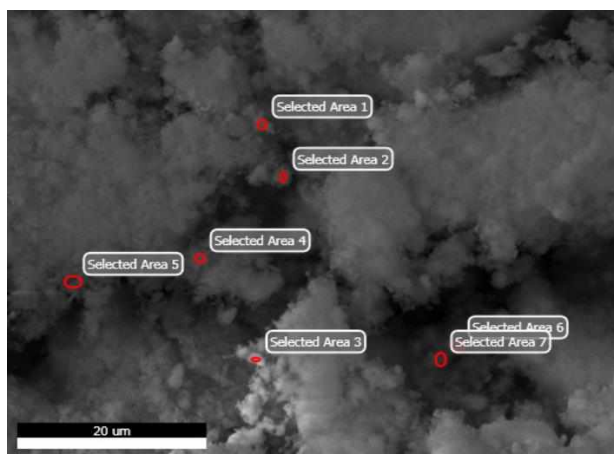


Рисунок 3.26(а). Выделенные участки для химического анализа верхнего бело-желтого слоя образца в пробирке

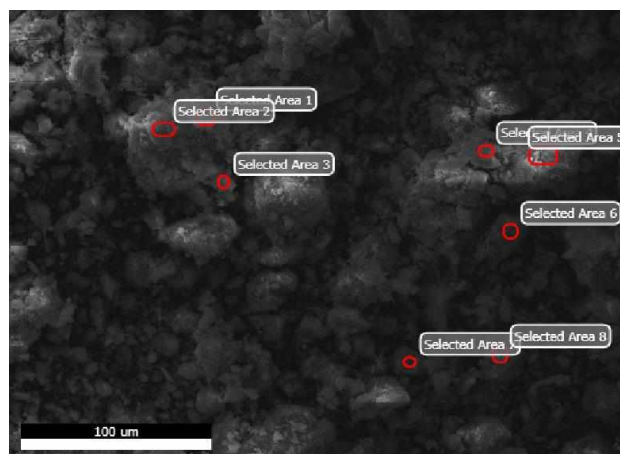


Рисунок 3.26(б). Выделенные участки для химического анализа основного темно-серого слоя образца в пробирке

Как было показано на рис.3.25, с увеличением концентрации добавки и увеличением плотности дисперсии вместе с диспергированием откалывается и вымывается наиболее мелкодисперсная часть цемента. Она, после встряхивания пробирки, имея наиболее низкую массу по сравнению с более крупными частицами, концентрируются в верхней части суспензии.

Таблица 3.8 Химический состав верхнего и основного слоя столба цементных суспензий после твердения

Оксиды	Химический состав верхнего слоя столба суспензии после твердения	Химический состав основного слоя столба суспензии после твердения
CO ₂	8.05	16.57
MgO	1.24	1.08
Al ₂ O ₃	3.71	2.46
SiO ₂	13.22	21.75
SO ₃	17.06	1.28
K ₂ O	1.16	0
CaO	52.77	56.02
Fe ₂ O ₃	2.79	0.84

После прекращения встряхивания идет процесс седиментации. Мелкие частицы осаждаются в самом конце седиментационного процесса и составляют верхний слой осадка. Химический состав этого слоя осадка показан в первом столбце таблицы 3.8. Здесь видно значительное превышение количества серы SO_3 по сравнению с основным слоем в пробирке. Это объясняет тот факт, что в цементной дисперсии присутствует порошок природного гипсового камня. Данный минерал по сравнению с клинкерными частицами является очень хрупким и имеет в своем составе наночастицы [113], в химическом составе которых преобладает трехокись серы (SO_3) - 46,5%. Очевидно, использование Frem Giper S-TB вымывает гипсовый камень, вводимый в процессе получения цемента при помоле цемента и установлении необходимой удельной поверхности порошка вяжущего. Гипсовый камень является необходимым компонентом цементной дисперсии, который не влияет положительно, а, наоборот, после определенного порога концентрации отрицательно влияет на прочностные свойства. В основном природный гипсовый камень выполняет роль регулятора схватывания цементного теста, которое необходимо при транспортировании и укладке цементобетонных смесей для предотвращения преждевременного схватывания и твердения [192]. Помимо изучения химического состава слоя осадка гипсового камня, который накапливается над цементным слоем в результате седиментации цементной суспензии в присутствии ПАВ, наличие большого количества гипсового камня в этом слое осадка показывают рентгенофазовые исследования, представленные на рис 3.27.

Видно, что рентгеноструктурный анализ показывает наличие большого количества гипсового камня CaSO_4 в верхнем бело-желтом слое столба в пробирке. Аналогичные пики в нижнем темно-сером слое (рис.3.27, б) не наблюдаются. В нижнем основном слое осадка наблюдается стандартная картина, присущая обычному цементному камню, где количество гипса сводится к минимуму. Такие результаты являются подтверждением

показателей, представленных при химическом анализе данных слоев осадка цементной дисперсии.

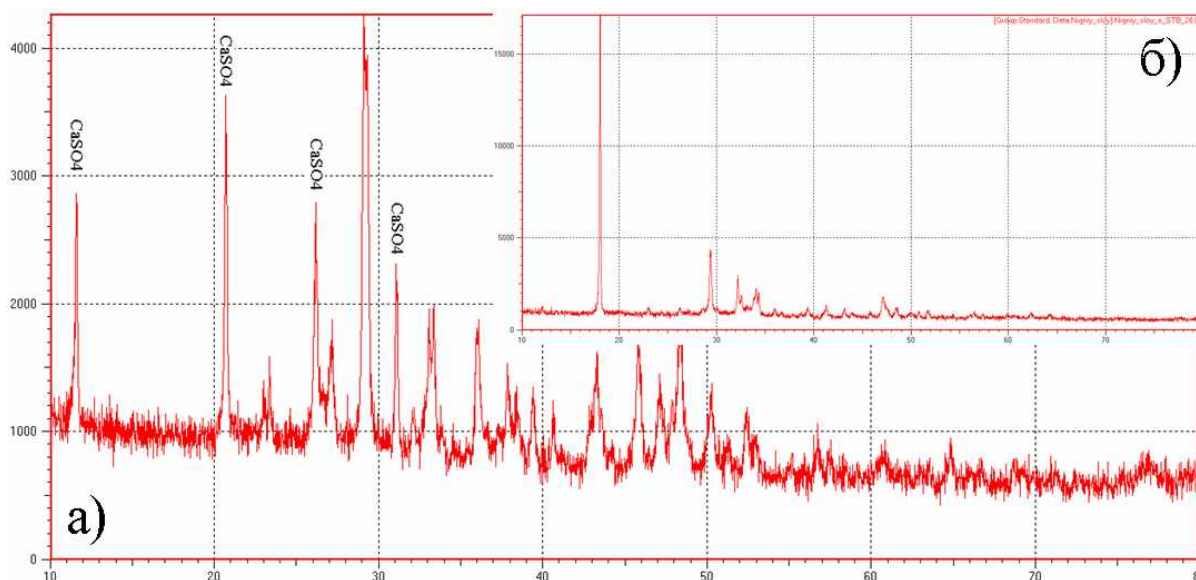


Рисунок 3.27. Рентгеноструктурный анализ верхнего бело-желтого (а) и темно-серого (б) слоя столба цементного порошка в пробирке

Следующим этапом работы явилось определение прочности цементного камня с комплексными добавками. Целью этих испытаний был анализ влияния трёх ключевых факторов, индуцированных введением добавок: снижения поверхностного натяжения воды, повышения дисперсности системы и степени её уплотнения.

3.6. Исследование влияния комплексных добавок на основе наноструктурированных компонентов на сроки схватывания и прочность цемента

В настоящей работе приводятся данные экспериментального изучения влияния полученных опытным путем добавок из наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, наночастиц активированного бентонита, порошка природного бентонита и гиперпластификатора Frem Giper S-TB, в комплексе и отдельно, на нормальную густоту, сроки схватывания цементного теста и

прочностные показатели цементного камня. Влияние добавок изучали на цементном тесте, приготовленном из цемента Чири-Юртовского завода (ЧР). Результаты измерений нормальной густоты, сроков схватывания и прочности представлены в табл. 3.9. Представленные результаты являются средними арифметическими значениями испытания трёх образцов.

Таблица 3.9 Результаты определения нормальной густоты, сроков схватывания цементного теста, а также плотности и прочности цементного камня

Расход цемента (Ц), г, Чеченцемент М500 ДО	Нормальная густота (НГ), %	Frem-Giper ST B, %	Бентонитовый природный порошок, %	Суспензия из наночастиц активированного бентонита, %	Наночастицы золь-геля кремниевой кислоты, %	Начало схват., мин	Конечная схват., мин.	Плотность	Прочность, МПа, 28 сут.
500	23,25	-	-	-	-	221	406	2,18	112,5
500	19,6	0,4	-	-	-	231	468	2,32	127,6
500	18,4	0,6	-	-	-	300	530	2,32	132,9
500	18,25	0,8	-	--	-	400	550	2,32	131,3
500	18,10	1	-	--	-	400	550	2,32	130,2
500	23,25	-	0,2	-	-	232	420	2,204	117,4
500	23,3	-	0,4	-	-	239	455	2,2	121,9
500	23,4	-	0,6	-	-	248	459	2,16	119,5
500	22,1	-	-	0,5	-	248	435	2,2	127,6
500	21,6	-	-	0,7	-	254	459	2,2	129,9
500	21,2	-	-	0,9	-	266	468	2,2	128,8
500	23,25	-	-	-	0,2	210	394	2,2	130,5
500	23,2	-	-	-	0,4	208	390	2,2	131,2
500	23,2	-	-	-	0,6	203	394	2,2	129,6
500	17,4	0,4	0,2	-	-	240	390	2,35	136,8
500	17,6	0,6	0,4	-	-	260	410	2,35	137,2
500	17,7	0,8	0,6	-	-	270	435	2,35	136,4
500	17,8	1,0	1,0	-	-	280	430	2,34	128,2
500	17,4	0,4	-	0,5	-	247	433	2,35	133,7
500	17	0,6	-	0,7	-	258	451	2,35	138,6
500	16,7	0,8	-	0,9	-	293	484	2,35	137,1
500	18,6	0,4	-	-	0,2	219	412	2,36	146,3
500	19	0,6	-	-	0,4	231	416	2,36	147,8
500	19,2	0,8	-	-	0,6	251	430	2,36	147,1

При постепенном увеличении концентрации Frem Giper S-TB снижается значение нормальной густоты цементного теста, доказывающее

высокий водоредуцирующий эффект. Увеличение содержания добавки гиперпластификатора Frem Giper S-TV отодвигает начало и конец схватывания цементного теста. Кроме того, при увеличении концентрации данного гиперпластификатора до 0,8-1% цементное тесто начинает схватываться лишь через 13-24 часа; это отрицательное действие необходимо учитывать при его использовании в бетонных и растворных смесях. Предположительно, наблюдаемое снижение прочности цементного камня связано с наступлением критической концентрации мицеллообразования при наступлении определенной концентрации, при которой образующиеся с увеличением концентрации ПАВ мицеллы сосредотачиваются в межзерновом пространстве цементного камня и препятствуют образованию плотных связей (рис.3.25). Введение добавки природного бентонита слабо влияет на свойства цементного теста. По таблице 3.9 видно, что при применении до 1% бентонитовой глины вместо снижения, наоборот, на 0,5% увеличивается нормальная густота, а сроки схватывания при этом изменяются очень незначительно. Видимо, это связано со значительно более высокой удельной поверхностью бентонитового порошка из-за его малой массы в смеси. Эти частицы хорошо распределены по всему объему смеси, что, вероятно, связано с чрезмерно высокой поверхностной активностью наночастиц. Необходимо отметить, что наночастицы бентонита имеют высокую коллоидальность и при введении в цементную смесь находятся в высушенном состоянии.

Суспензия активированного бентонита также была испытана в качестве модификатора. Она снижает нормальную густоту теста на 2,5% и увеличивает периоды начала и конца схватывания не менее чем на 0,5 часа. Такое обстоятельство говорит о том, что введение наносуспензии на основе активированного бентонита ЧР является более эффективным по сравнению с природным бентонитовым порошком, где он, как указано выше, практически не меняет характеристики цементного теста. Наночастицы золь-геля кремниевой кислоты оказывают незначительное влияние на нормальную

густоту и сроки схватывания цементного теста. Однако при их совместном использовании с ПАВ (гиперпластификатором) проявляется выраженный эффект последнего. В частности, комбинация бентонитового порошка с гиперпластификатором Frem Giper S-TB оптимизирует нормальную густоту теста эффективнее, чем каждый из этих компонентов в отдельности. Такое сочетание положительно влияет на сроки схватывания цементного теста, а также отдаляет время начала и конца схватывания на час и больше. Среди всех исследованных добавок наивысший водоредуцирующий эффект демонстрирует комплекс на основе наночастиц активированного бентонита и гиперпластификатора Frem Giper S-TB. Данная комбинация также замедляет схватывание: начало и конец сдвигаются более чем на час. Комплекс «наночастиц золь-геля кремниевой кислоты + Frem Giper S-TB» позволяет снизить водопотребность цементного теста не менее чем на 5%. Предположительно, такие изменения ведут к снижению пористости и улучшению прочностных характеристик цементного камня и бетона. Дополнительным технологическим преимуществом является замедление сроков схватывания примерно на час, что продлевает жизнеспособность смесей и упрощает их транспортировку. Количественные данные по удобоукладываемости и физико-механическим свойствам образцов-кубов (20×20×20 мм) приведены в табл. 3.10 и 3.11.

Таблица 3.10. Влияние различной концентрации добавок на прочность цементного камня с использованием цемента Чири-Юртовского М500 Д0

Расход цемента (Ц), г	Нормальная густота (НГ), %	Frem-Giper STB, %	Бентонитовый природный порошок, %	Суспензия из наночастиц активированного бентонита, %	Наночастицы золь-геля кремниевой кислоты, %	Прочность, МПа
500	23,25	-	-	-	-	112,5
500	19,6	0,4	-	-	-	127,6
500	18,4	0,6	-	-	-	132,9
500	18,25	0,8	-	-	-	129,3
500	23,25	-	0,2	-	-	117,4
500	23,3	-	0,4	-	-	121,9
500	23,4	--	0,6	-	-	119,5

500	22,1	-	-	0,5	-	127,6
500	21,6	-	-	0,7	-	129,9
500	21,2	-	-	0,9	-	128,8
500	23,25	-	-	-	0,2	130,5
500	23,2	-	-	-	0,4	131,2
500	23,2	-	-	-	0,6	129,6

В таблице 3.11 представлены прочностные свойства цементного камня, твердевшего 28 суток в нормальных условиях под влиянием комплексных добавок, составы которых подобраны на основе значений концентраций добавок с максимальными значениями по прочности из таблицы 3.10.

Из таблиц 3.10 и 3.11 видно, что максимальные прочностные показатели достигнуты при отдельном введении представленных и разработанных в настоящей работе добавок с использованием 0,4% природного бентонита ЧР – 121,9 МПа. Введением 0,7 % суспензии из наночастиц активированного бентонита ЧР прочность достигает 129,9 МПа.

Таблица 3.11. Влияние добавок оптимальных концентраций на прочность цементного камня с использованием цемента Чири-Юртовского М500 Д0

Расход цемента (Ц), г	Нормальная густота (НГ), %	Frem-Giper STB, %	Бентонитовый природный порошок, %	Суспензия из наночастиц активированного бентонита, %	Наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, %	Прочность, МПа
500	23,25	-	-	-	-	112,5
500	17,6	0,6	0,4	-	-	137,2
500	17	0,6	-	0,7	-	138,6
500	19	0,6	-	-	0,4	147,8

При введении 0,4% наночастиц золь-геля кремниевой кислоты и при 0,6% гиперпластификатора Frem Giper S-TB прочность образцов составляет 131,2 и 132,9 МПа соответственно. Максимальная прочность цементного камня (137,2 МПа) была достигнута при использовании комплексной добавки, состоящей из 0,6% гиперпластификатора Frem Giper S-TB и 0,4% бентонитового порошка (Чеченская Республика). Необходимо отметить, что

этот показатель выше, чем при любом отдельном применении перечисленных выше добавок. Максимальная прочность была достигнута не только с бентонитовым порошком, но и с другими комплексными системами: «0,6% Frem Giper S-TB + 0,7% суспензия нанобентонита» и «0,6% Frem Giper S-TB + 0,4% наночастиц золь-геля кремниевой кислоты». На основе этих оптимальных концентраций далее исследовали влияние добавок на динамику твердения (прочность в разные сроки) для цемента Чири-Юртовского марки 500 Д0.

Анализ данных, представленных в таблице 3.12 показывает, что каждая из исследованных добавок положительно влияет на прочностные характеристики цементного камня независимо от сроков испытания (1,7 и 28 суток твердения). Наиболее высокую эффективность по прочности на сжатие цементного камня во все исследуемые сроки твердения обеспечивают все представленные добавки по отдельности и в комплексе: гиперпластификатор Frem Giper S-TB, суспензия наночастиц активированного бентонита и наночастицы золь-геля кремниевой кислоты.

Таблица 3.12. Влияние добавок на прочность цементного камня через 1, 7 и 28 суток нормального твердения с использованием цемента Чири-Юртовского М500 Д0

Ц, г	НГ, %	Frem-Giper S-TB, %	Бентонитовый природный порошок, %	Суспензия из наночастиц активированного бентонита, %	Наночастицы золь-геля кремниевой кислоты, %	Прочность на сжатие, МПа		
						1 сут	7 сут	28сут
500	23,25	-	--	-	-	36,7	95,2	112,5
500	18,4	0,6		-	-	46,3	107,3	132,9
500	17,6	0,6	0,4	-	-	47,8	109,2	137,2
500	17	0,6	-	0,7	-	49,0	111,5	138,6
500	19	0,6	-	-	0,4	49,2	118,1	147,8
500	23,3	-	0,4	-	-	39,6	99,4	121,9
500	21,6	-	-	0,7	-	41,9	103,2	129,9
500	23,2	-	-	-	0,4	45,1	104,5	131,2

Наибольшее повышение прочности наблюдается у образцов, модифицированных комплексными добавками. Комплексная добавка на

основе Frem Giper S-TB и бентонитового порошка обеспечивает значительный прирост прочности относительно контрольного состава: в среднем на 30% через 1 сутки, на 15% через 7 суток и на 22% через 28 суток твердения. Комплексная добавка на основе Frem Giper S-TB и суспензии наночастиц активированного бентонита демонстрирует в первые сутки твердения прочность, сопоставимую с результатами, достигнутыми при использовании системы «Frem Giper S-TB + бентонитовый порошок». В среднем она составляет 33%, но через 7 и 28 суток они выше контрольных на 17% и 23% соответственно. Среди всех исследованных добавок максимальную прочность цементного камня обеспечивает комплекс, состоящий из гиперпластификатора Frem Giper S-TB и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты. Применение данной добавки приводит к увеличению прочности цементного камня: на 34% через 1 сутки, на 24% через 7 суток и на 31% через 28 суток твердения. В результате установлено, что комплексные добавки и их компоненты эффективно повышают прочность цементного камня, что определяет их практическую ценность в качестве модификаторов, регулирующих прочность бетона на раннем и зрелом возрасте.

Выводы по главе 3

1. Проведённые исследования обосновывают целесообразность и эффективность использования местного бентонита Чеченской Республики (ЧР) для создания высокоактивной наноструктурированной добавки в строительные композиты. Разработана эффективная и экономичная методика получения наномодификатора. Способ включает активацию бентонита (обработка 1М раствором NaCl) с последующим получением наносуспензии методом отмучивания и центрифугирования. Процесс характеризуется простотой и сравнительно низкими энергозатратами, что важно для потенциального промышленного внедрения. Средний размер частиц в суспензии составляет ~128 нм, что соответствует нанодиапазону. Это

обеспечивает материалу высокую удельную поверхность и, как следствие, повышенную поверхностную активность.

2. Исследования, посвященные разработке и оптимизации процесса получения наноразмерной добавки на основе золь-геля кремниевой кислоты для модификации строительных композитов, требует точного контроля. Зарождение и рост наночастиц сильно зависят от множества взаимосвязанных факторов (концентрации, температуры, времени, pH, режима перемешивания). Методами фотонной корреляционной спектроскопии и электронной микроскопии подтверждено, что синтезированные частицы имеют наноразмерный диапазон (средние диаметры от ~52 до ~250 нм) и образуют стабильные золи с эффектом Тиндаля.

3. Установлен чёткий механизм модифицирующего действия на микроструктурном уровне. Введение ПАВ (гиперпластификаторов) и наночастиц снижает поверхностное натяжение воды, что приводит к формированию тонких водных плёнок с повышенной проникающей способностью. Эти плёнки способны проникать в микротрещины и поры цементных зёрен, недоступные для немодифицированной воды. Попадая в узкие дефекты, поверхностно-активные молекулы создают адсорбционно-расклинивающее давление, что способствует дополнительному раскрытию микротрещин на стадии затворения. Наиболее эффективный: Frem Giper S-TV — обеспечивает снижение поверхностного натяжения до минимального значения 42,8 мН/м уже при концентрации 4%. Механизм его действия основан не только на пластифицирующем эффекте, но и на активном проникновении в дефекты микроструктуры с созданием расклинивающего давления, что на физико-химическом уровне объясняет последующее уплотнение цементного камня и рост его прочности, зафиксированный в экспериментах.

4. Выявлен синергетический эффект при комплексном использовании наночастиц с гиперпластификатором Frem Giper S-

ТВ. Максимальное снижение поверхностного натяжения (до 42 мН/м) наблюдается при концентрации бентонита ~5% в комбинации с 3–5% Frem Giper S-TB. Для системы с активированной наносуспезией бентонита, наиболее эффективной является комплексная добавка (состав А9), обеспечивающая снижение поверхностного натяжения до ~41.69 мН/м. Для системы с наночастицами золь-геля SiO₂: Максимальный синергетический эффект достигается в составе Б12, позволяющем получить рекордно низкое значение поверхностного натяжения – 31.4 мН/м. Полученные оптимальные составы позволяют целенаправленно снижать поверхностное натяжение, что является ключевым звеном в механизме улучшения реологических свойств смесей и формирования плотной микроструктуры цементного камня.

5. Гиперпластификатор обеспечивает интенсивное диспергирование и дезагрегацию цементных частиц. При диспергировании в концентрированном растворе Frem Giper S-TB крупной фракции цемента (≥ 100 мкм) наблюдается трёхкратное увеличение количества частиц по сравнению с диспергированием в чистой воде. Это свидетельствует о способности добавки эффективно отслаивать мелкие частицы от поверхности крупных зёрен, разрушая агломераты. Эксперименты на специально приготовленном цементе грубого помола (удельная поверхность ~2000 см²/г) наглядно продемонстрировали способность ПАВ эффективно диспергировать даже материал с высокой долей крупных фракций. Таким образом, гиперпластификатор Frem Giper S-TB выступает не только как реологическая добавка, снижающая водопотребность, но и как активный диспергатор. Его применение обеспечивает глубокую дезагрегацию цементных частиц, что является критически важным первичным этапом для последующего формирования плотной и однородной микроструктуры цементного камня и, как следствие, для достижения высоких прочностных показателей бетона.

6. Добавка значительно снижает средний размер частиц в водной суспензии по сравнению с чистой водой: 1) Для молотого кварцевого

песка средний размер частиц уменьшается с 2620 нм до 1620 нм); 2) Для природного бентонитового порошка — уменьшается в 4 раза (с 2069 нм до 476 нм); 3) Для цементного порошка — уменьшается с 1780 нм до 1050 нм (на ~41%), а расчетная удельная поверхность возрастает с 3100 см²/г до 4900 см²/г (на ~59%). Ключевым механизмом диспергирования является снижение поверхностного натяжения воды и утоньшение плёнки воды. Установлено существование оптимальной концентрации ПАВ, соответствующей максимальному уплотнению суспензии. Для цементной суспензии максимум уплотнения (уменьшение объёма осадка на 38% относительно контрольного) достигается при дозировке 0,08 г Frem Giper S-TB. Эта концентрация соответствует области непосредственно перед достижением Критической Концентрации Мицеллообразования (ККМ). Превышение оптимальной дозировки (после ККМ) приводит к негативному эффекту — разуплотнению системы. При концентрациях 0,16 г и 0,32 г объём осадка резко увеличивается. Это объясняется переходом основного количества ПАВ в объём плёнки, образованием мицелл в межзерновом пространстве и связанным с этим ростом расклинивающего давления, которое начинает раздвигать частицы. Выявлен селективный эффект ПАВ на компоненты цемента. Frem Giper S-TB вызывает избирательное вымывание и концентрирование в верхнем слое осадка наиболее хрупкой и мелкодисперсной фазы — гипсового камня (CaSO₄), что подтверждено химическим и рентгенофазовым анализом. Это указывает на способность добавки не только диспергировать, но и изменять фазовый состав седиментационных слоёв, потенциально удаляя из активной зоны гидратации избыточный гипс, который в высоких концентрациях может негативно влиять на прочность.

7. Проведённые исследования по оценке влияния наноразмерных добавок и их комплексов с гиперпластификатором Frem Giper S-TB на свойства цементного теста и камня позволили установить следующие ключевые закономерности: а) Подтвержден синергетический эффект

комплексных добавок, обеспечивающий максимальные прочностные показатели. Максимальная прочность цементного камня 147,8 МПа через 28 суток достигнута при совместном применении компонентов в комплексе «0,6% Frem Giper S-TB + 0,4% наночастиц золь-геля кремниевой кислоты». Прочность равная 137,2 МПа через 28 суток достигнута при совместном применении компонентов в комплексе «0,6% Frem Giper S-TB + 0,4% бентонитового порошка». Аналогично высокую эффективность показали комплекс из «0,6% Frem Giper S-TB + 0,7% наносуспensionей активированного бентонита»; б) Выявлена двойственная роль гиперпластификатора Frem Giper S-TB. С одной стороны, он проявляет мощный водоредуцирующий эффект, значительно снижая нормальную плотность цементного теста. С другой стороны, при повышении его концентрации свыше оптимальной (0,6%) наблюдается выраженное замедление схватывания (до 13–24 часов) и возможное снижение прочности из-за достижения ККМ и образования мицелл, разуплотняющих структуру.

Механизм действия комплексных добавок основан на взаимном усилении эффектов. Гиперпластификатор обеспечивает основное водоредуцирование и диспергирование, а наночастицы (бентонит, SiO_2), выступая центрами кристаллизации, способствуют уплотнению микроструктуры и превращению продуктов гидратации в более прочные фазы, что в совокупности приводит к синергетическому росту прочности. Таким образом, разработанные комплексные добавки на основе Frem Giper S-TB и нанодисперсных компонентов (бентонит, золь-гель SiO_2) представляют собой высокоэффективные полифункциональные модификаторы. Они позволяют целенаправленно управлять основными технологическими (водопотребность, сроки схватывания) и эксплуатационными (прочность в раннем и зрелом возрасте) характеристиками цементных систем, обеспечивая создание высокопрочных материалов.

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ С КОМПЛЕКСНЫМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ДОБАВКАМИ

Актуальной задачей является разработка мелкозернистых бетонов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Особенно эффективной стратегией является достижение высокой прочности за счёт введения модифицирующих добавок различной природы. Экономический эффект достигается за счет снижения расхода цемента и воды при повышении прочности. Ключевым фактором повышения прочности бетонов служат современные пластифицирующие добавки, в частности поликарбоксилатные эфиры. Эти химические соединения модифицируют структуру цементного теста, что позитивно сказывается на целом ряде свойств бетонной смеси и готового материала: от управления реологией (подвижностью и транспортабельностью) и регулирования кинетики твердения до снижения водопотребности и обеспечения проектной прочности. Использование комплексных добавок на базе гиперпластификаторов приводит к образованию цементного камня с качественно иной структурой. В сравнении с эталонным образцом без добавок его микроструктура становится значительно более плотной и однородной.

Данный факт наглядно подтверждается характером излома при механическом раскалывании — он приобретает раковисто-занозистый вид. Такой тип разрушения, наряду с преимущественным формированием низкоосновных гидросиликатов кальция (C-S-H(B)), является прямым свидетельством высоких прочностных характеристик и структурной однородности материала. Согласно данным ряда исследований, применение подобных добавок позволяет сократить потребность в воде затворения более чем на 40%. Столь значительное снижение водоцементного отношения (В/Ц) является ключевым фактором, который делает возможным получение

бетонов с экстремально высокой прочностью, соответствующих классу В60 (марке М800) и выше. Введение пластифицирующих добавок обеспечивает комплексный положительный эффект. Они одновременно повышают удобоукладываемость смеси, существенно сокращают водоцементное отношение и позволяют оптимизировать расход вяжущего. В результате формируется бетон, превосходящий контрольные образцы по итоговой прочности при сохранении или даже улучшении технологических свойств на этапе укладки. Это делает описанный подход одним из наиболее рентабельных и практичных решений для получения требуемого результата. Изменение экономической ситуации обусловило пересмотр подхода к применению пластифицирующих добавок. Если ранее экономическая целесообразность их внедрения, даже для недорогих составов, очевидна была лишь в сегменте высокопрочных бетонов, то современная высокая стоимость цемента делает рентабельным использование даже высокотехнологичных и дорогостоящих пластификаторов в более широком спектре рецептур. Используемые в данном исследовании гиперпластификаторы представляют собой привитые сополимеры. Их ключевым функциональным действием, определяющим эффективность, является интенсивное диспергирование частиц в цементной системе [194]. Механизм влияния данных высокомолекулярных органических соединений со сложной архитектурой на кинетику гидратации и формирование структуры цементного камня остаётся предметом дальнейших исследований. Экспериментальная часть работы основана на применении добавок различного генезиса: природного (бентонитовая глина) и искусственно полученных (наночастицы активированного бентонита и золь-гель кремниевой кислоты). Синтез последних был выполнен авторами в лабораторных условиях с использованием стандартных методик. Таким образом, изучение влияния данных добавок на кинетику твердения, механизм формирования структуры и состав гидратных новообразований представляет значительную научную ценность и имеет важные практические перспективы.

Ключевой задачей настоящей работы выступает установление взаимосвязи между составом модификаторов (рассмотренных в главе 2) и комплексом структурно-механических характеристик цементного камня и бетона. Полученные данные необходимы для обоснования эффективной рецептуры, направленной на достижение высоких прочностных свойств и последующей технологической реализации. В рамках эксперимента для реализации поставленной цели были изготовлены образцы цементного камня. В качестве вяжущего использовался портландцемент производства Чири-Юртовского цементного завода, который модифицировался рядом добавок, разработанных и подобранных в ходе данного исследования.

4.1. Прочностные свойства цементного камня с использованием комплексных добавок на основе наноструктурированных компонентов

Разработанные в работе комплексные модификаторы (Глава 3) решают ключевую производственную задачу: они позволяют достичь высокой прочности бетона за счёт снижения В/Ц, сохраняя при этом необходимую подвижность смеси, что актуально для практического применения в промышленном и гражданском строительстве. Согласно установленным принципам материаловедения, снижение водоцементного отношения при сохранении реологических параметров смеси является ключевым фактором для улучшения комплекса физико-механических характеристик готовых цементобетонных композитов.

На рисунках 4.1-4.6 показаны микрофотографии, сделанные на РЭМ (методика экспериментов приведена в главе 2) исследованных поверхностей цементного камня, изготовленного с использованием цемента «Чеченцемент» до и после введения добавок в результате 28-суточного твердения в нормальных условиях (таблица 3.12). Анализ микрофотографий выявил существенные отличия в микроструктуре модифицированных образцов. В отличие от цементного камня контрольного состава, образцы с применением

наносuspензии бентонита и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, в частности, характеризуются меньшими дефектами.

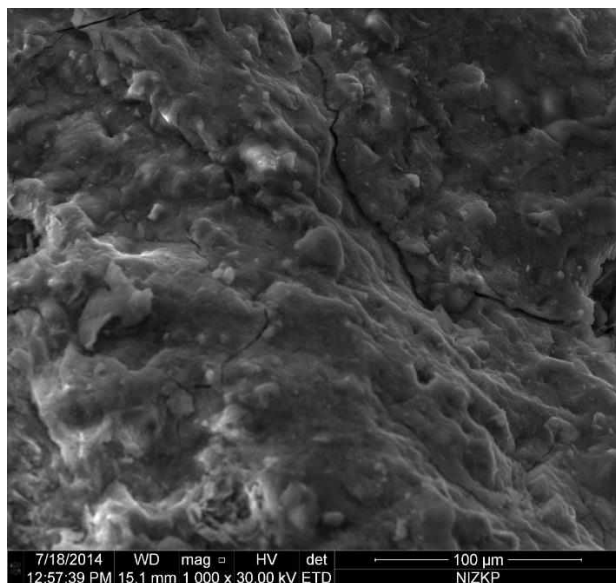


Рисунок 4.1. Цементный камень (контрольный)

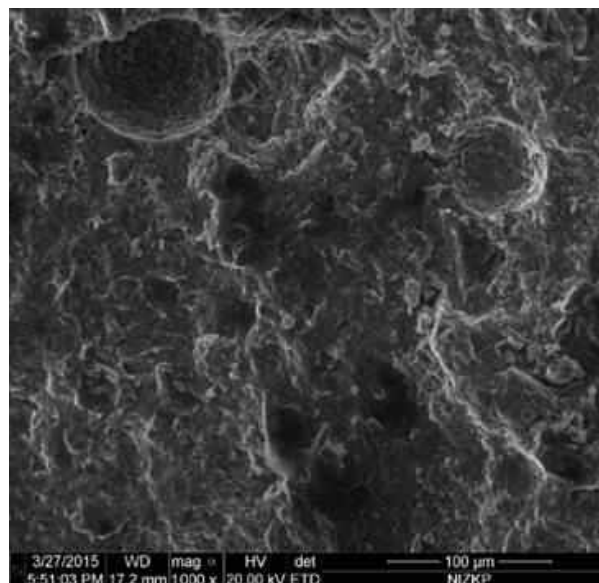


Рисунок 4.2. Цементный камень с добавкой бентонитовой наносuspензии

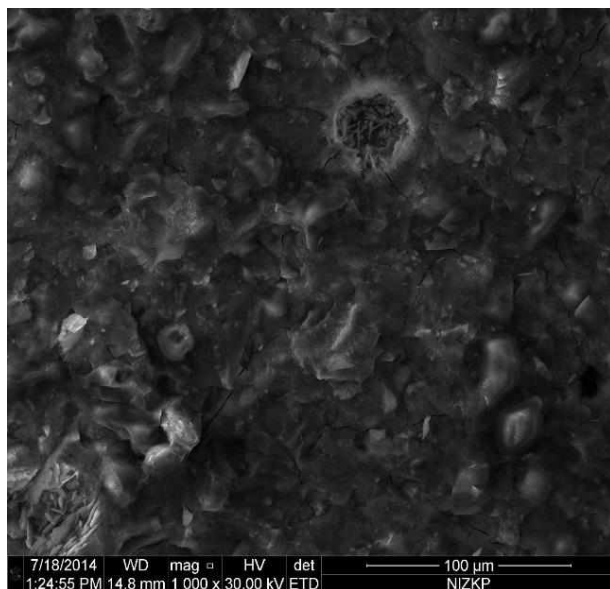


Рисунок 4.3. Цементный камень с добавкой наночастиц золь-геля кремниевой кислоты

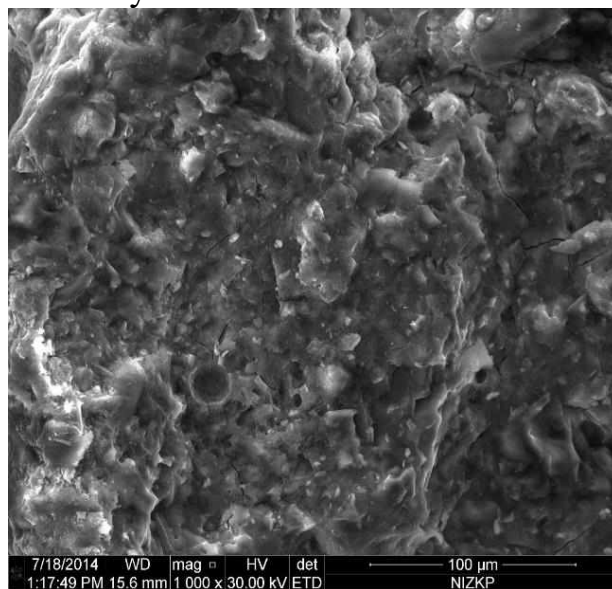


Рисунок 4.4. Цементный камень с добавкой гиперпластификатора Frem Giper STB

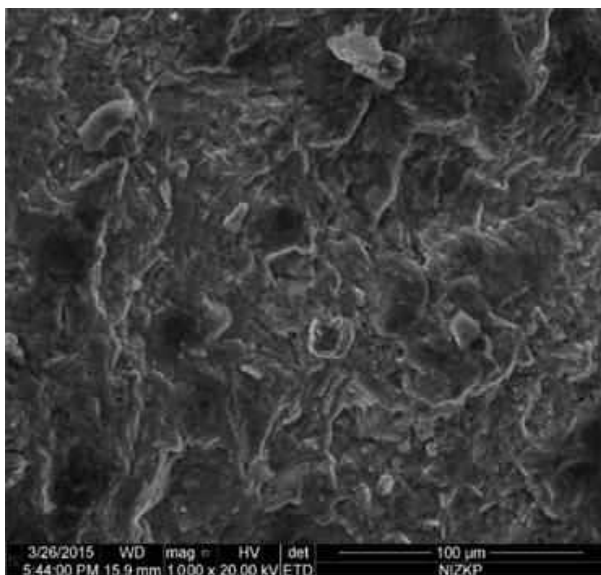


Рисунок 4.5. Цементный камень с добавкой гиперпластификатора Frem Giper STB и бентонитовой наносуспензии

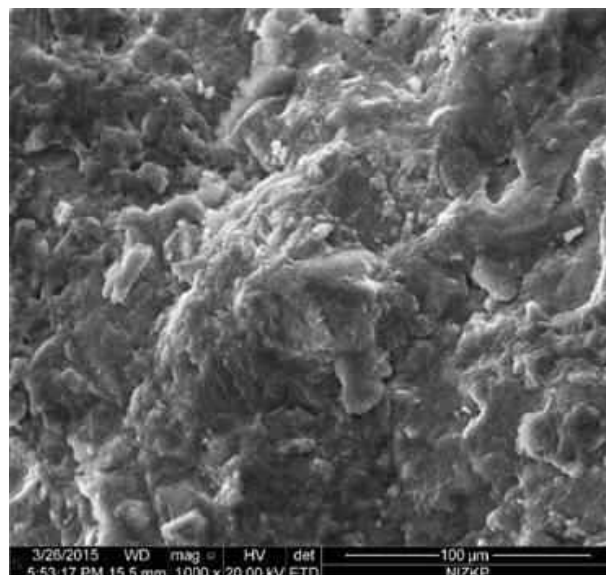


Рисунок 4.6. Цементный камень с добавкой гиперпластификатора Frem GiperSTB и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты

Сократилось количество микротрещин, а присутствующие дефекты в основном представлены порами контракционного происхождения (от испарения воды). Можно заключить, что наблюдаемое снижение количества и размеров пор и микротрещин в результате введения модификаторов является прямым следствием уменьшения количества воды затворения. Выявленная корреляция между снижением пористости и повышением прочности подтверждает достоверность полученных экспериментальных данных. Образцы с добавкой гиперпластификатора Frem Giper S-TB показывают схожую структуру с добавкой наночастиц бентонитовой суспензии и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты. Максимальная плотность структуры, исходя из анализа полученных микрофотографий, была достигнута при использовании комплексных наноструктурированных добавок. Образцы, модифицированные комплексными добавками «гиперпластификатор + наносуспензия активированного бентонита» и «гиперпластификатор + золь-гель наночастицы кремнезёма», характеризуются гладкой поверхностью и гомогенной микроструктурой. Количество дефектов в виде микротрещин и сферических пор

(контракционного происхождения) в них наблюдается в минимальном количестве.

Выявленные улучшения микроструктуры находятся в полном соответствии с результатами механических испытаний, демонстрирующих высокие показатели прочности при сжатии и изгибе. Ключевым фактором, обеспечившим уплотнение структуры, является достижение предельно низкого водоцементного отношения в результате синергетического действия добавок в комплексе. Согласно общепринятой в материаловедении логике, объем поровой составляющей в цементных композитах находится в корреляции с количеством воды затворения, что делает воду ключевым негативным фактором, лимитирующим прочность бетона. Вытеснение воды из межчастичного пространства, предположительно, обусловлено более высокой адсорбционной активностью гиперпластификатора на поверхности цементных зёрен по сравнению с молекулами обычной воды.

Утончение гидратных оболочек, происходящее за счёт снижения поверхностного натяжения воды в результате введения комплексных модификаторов, вероятно, является результатом процесса уплотнения микроструктуры. Многие специалисты по-прежнему рассматривают достижение минимального водоцементного отношения как одну из ключевых задач при проектировании составов высокопрочных бетонов. Адсорбируясь на поверхности цементных частиц, комплексные поликарбоксилатные добавки выступают в роли активных центров кристаллизации. Это ускоряет гидратацию и процесс твердения, поскольку способствует образованию большего количества низкоосновных гидросиликатов кальция (C-S-H), что показано в подглаве 4.2. Введение гиперпластификаторов приводит к раскрытию микродефектов. Наночастицы, обладающие высокой поверхностной активностью, адсорбируются на этих обнажённых поверхностях, стимулируя дополнительную кристаллизацию и формирование низкоосновных гидросиликатов. На основании полученных результатов можно утверждать, что разработанные добавки являются

эффективным методом для создания высокопрочных и долговечных бетонов и цементных композитов.

Поскольку повышение плотности и снижение пористости при модификации комплексными добавками сопровождается активным фазообразованием, для образцов с наиболее высокими прочностными показателями было выполнено исследование их фазовой структуры.

4.2. Влияние комплексных добавок на основе наноструктурированных компонентов на фазовый состав новообразований цементного камня

Изучение фазового состава цементного камня является одним из эффективных методов оценки гидратированных фаз и выявления сущности гидратации вяжущего в бетонах и растворах. С целью выявления гидратных новообразований и трансформации структуры цементного камня под влиянием комплексных нанодобавок был применён метод рентгенофазового анализа (РФА). Исследования проводились на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония). Объектами рентгенофазового анализа служили образцы цементного камня, модифицированные комплексными добавками. Они были изготовлены на основе цемента Чири-Юртовского цементного завода (характеристики цемента приведены в главе 2). На рисунках 4.7-4.14 представлены результаты рентгенофазового исследования структуры цементного камня, полученного на основе цемента «Чеченцемент», размерами кубов-образцов 20x20x20мм, после 28 суток твердения в нормальных условиях (таблица 3.12).

Полученные при гидратации основного минерала C_3S из числа клинкерных минералов образуются гидросиликаты кальция. При этом в присутствии комплексных наноструктурированных добавок на рентгенограммах отмечаются более выраженные пики, принадлежащие низкоосновным гидросиликатам кальция C-S-H (I) с межплоскостным расстоянием $d \approx 1.819 \text{ \AA}$. Также наблюдаются пики, принадлежащие портландиту $Ca(OH)_2$ с межплоскостными расстояниями (4,894-4,904; 2,620-

2,620; 1,794-1,796). Идентификация минералов по этим пикам производилась по кристаллографической и кристаллохимической базе данных для минералов и их структурных аналогов (WWW-MINCRYST). Проведённый анализ выявил сопоставимые изменения в кристаллической структуре, а именно — размеров кристаллитов цементного камня (таблица 4.1) с учетом прецизионного метода рентгеновского анализа [195]. Максимальное уменьшение кристаллитов, наблюдаемое в системе с Frem Giper S-TV и нанокompонентами, указывает на увеличение реакционной способности структуры и её итоговую прочность.

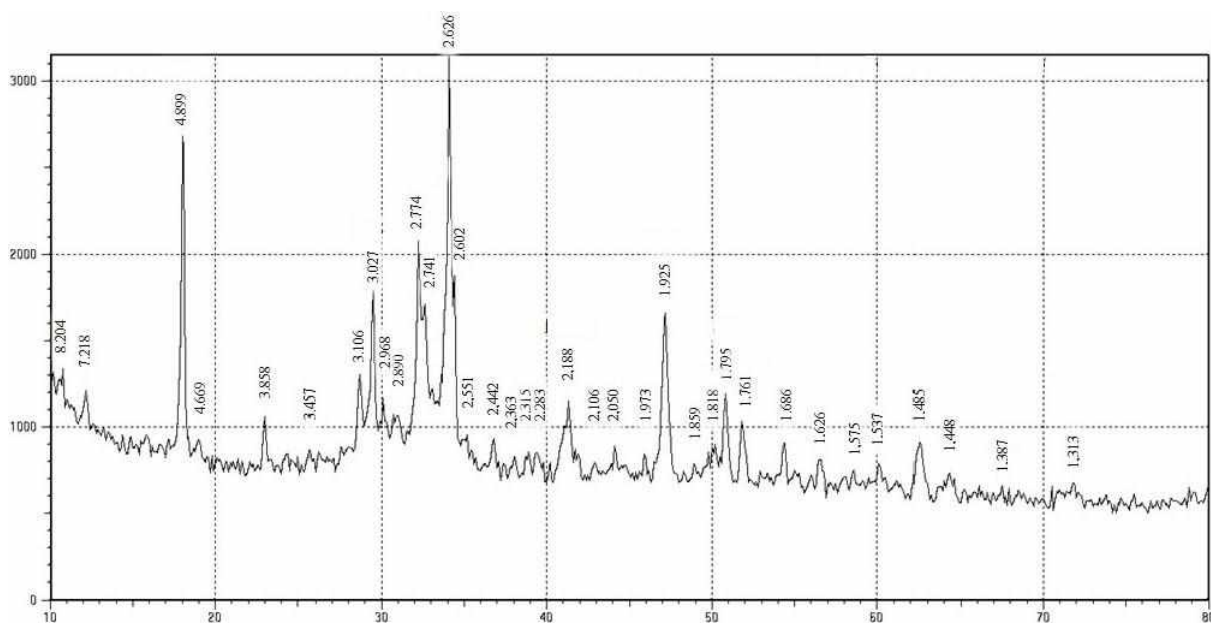


Рисунок 4.7. Цементный камень (контрольный), 28 суток твердения

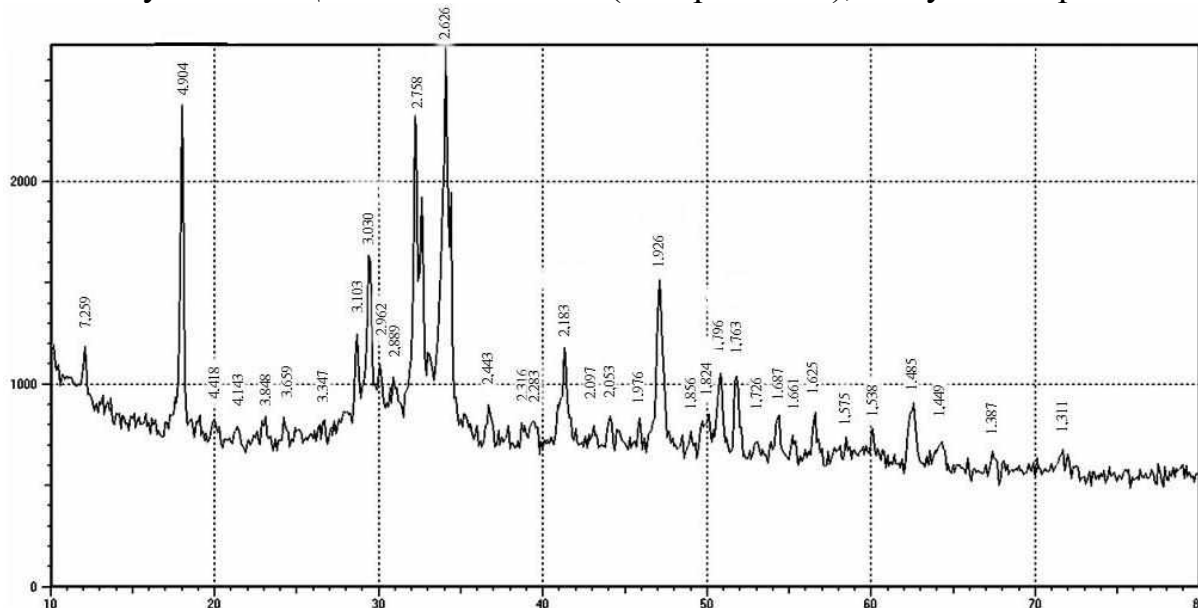


Рисунок 4.8. Цементный камень с добавкой бентонитового порошка, через 28 суток твердения

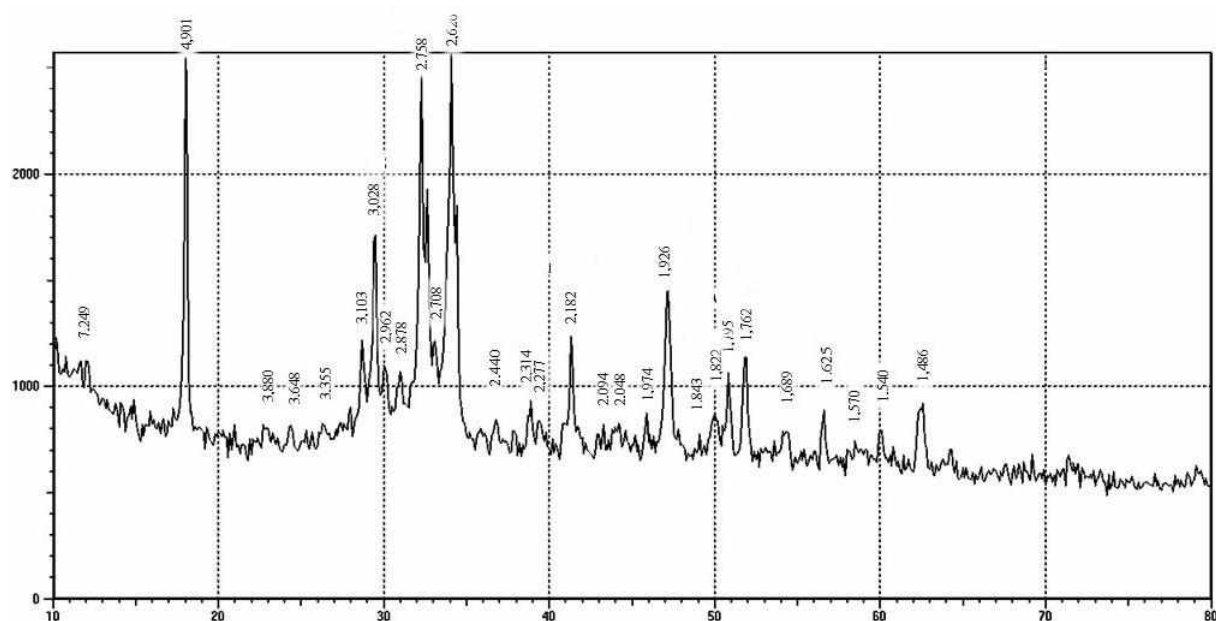


Рисунок 4.9. Цементный камень с добавкой суспензии наночастиц активированного бентонита, через 28 суток твердения

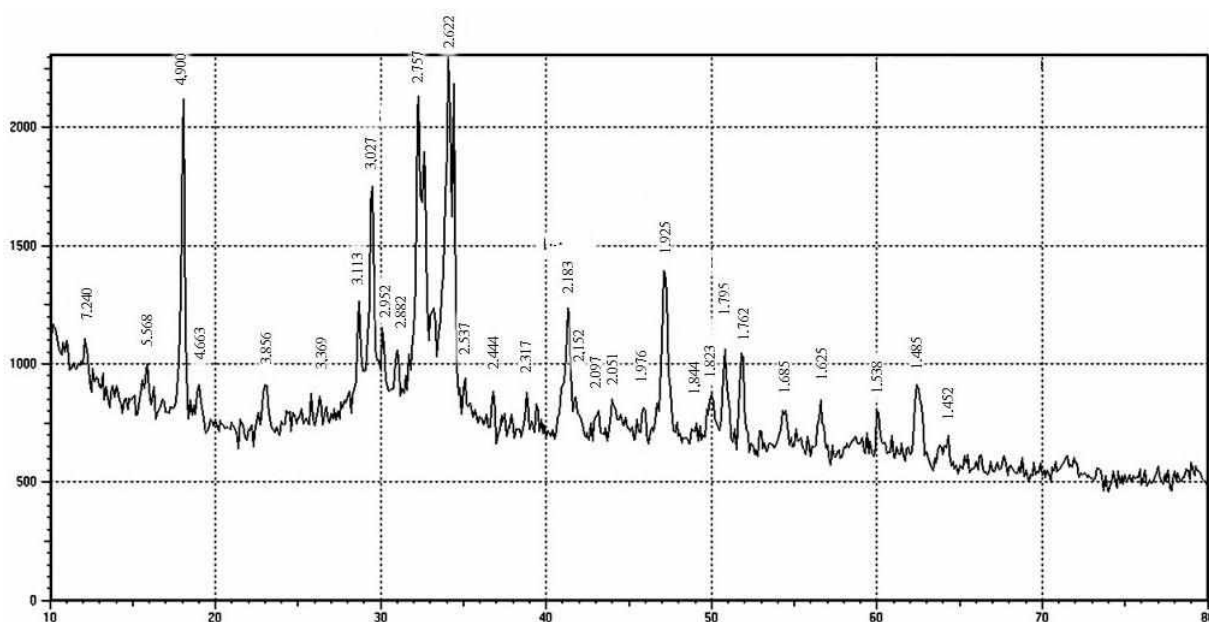


Рисунок 4.10. Цементный камень с добавкой наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, с через 28 суток твердения

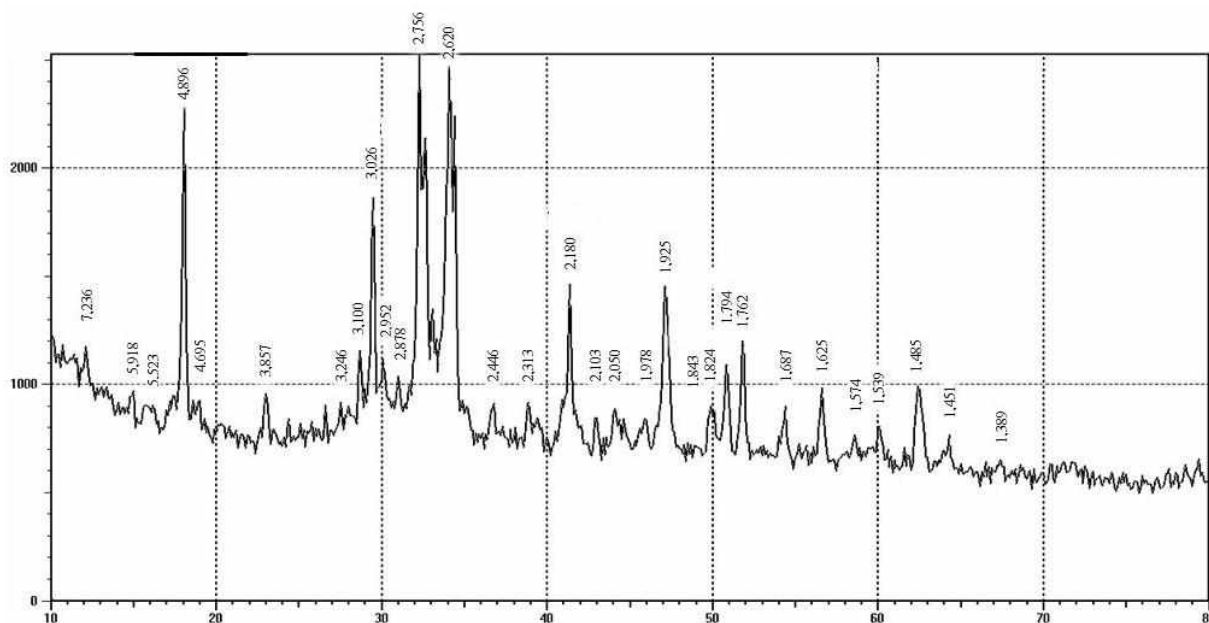


Рисунок 4.11. Цементный камень с добавкой гиперпластификатора Frem Giper S-TV, через 28 суток твердения

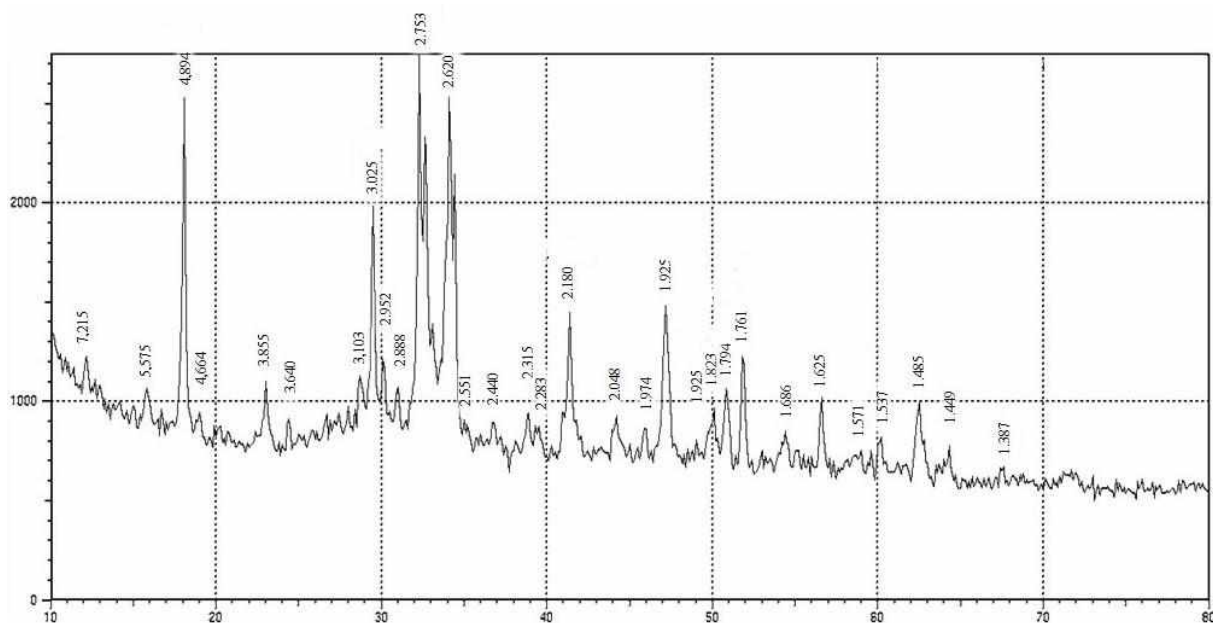


Рисунок 4.12. Цементный камень с добавками гиперпластификатора Frem Giper S-TV и бентонитового порошка, через 28 суток твердения

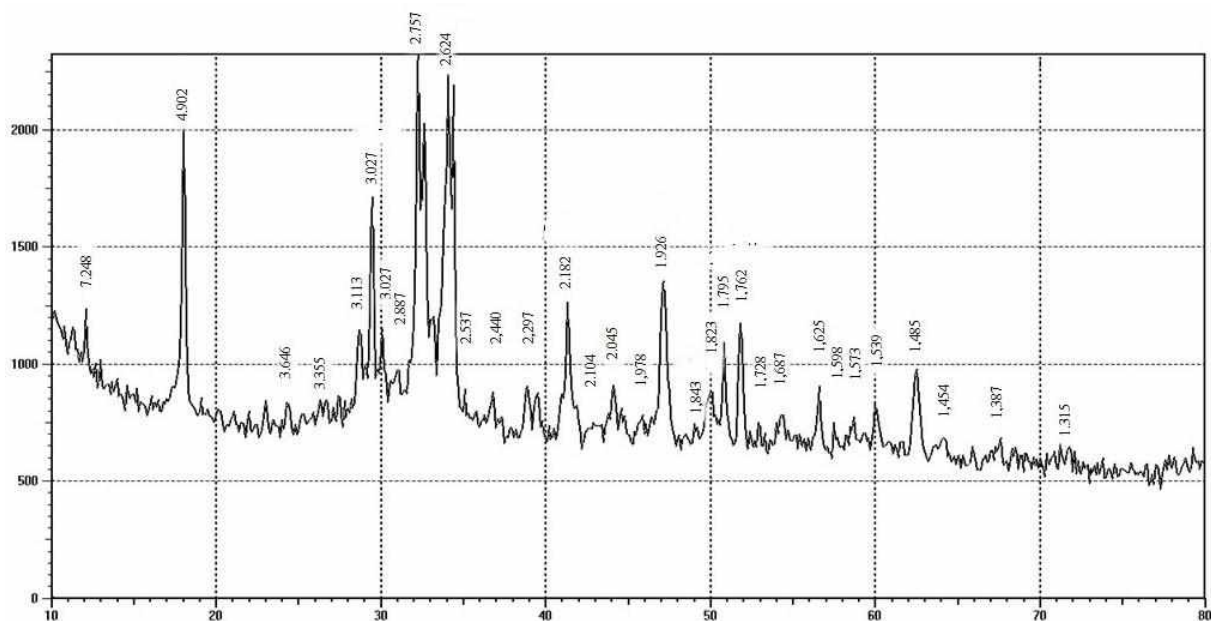


Рисунок 4.13. Цементный камень с добавками гиперпластификатора Frem Giper S-TV и суспензии наночастиц активированного бентонита, через 28 суток твердения

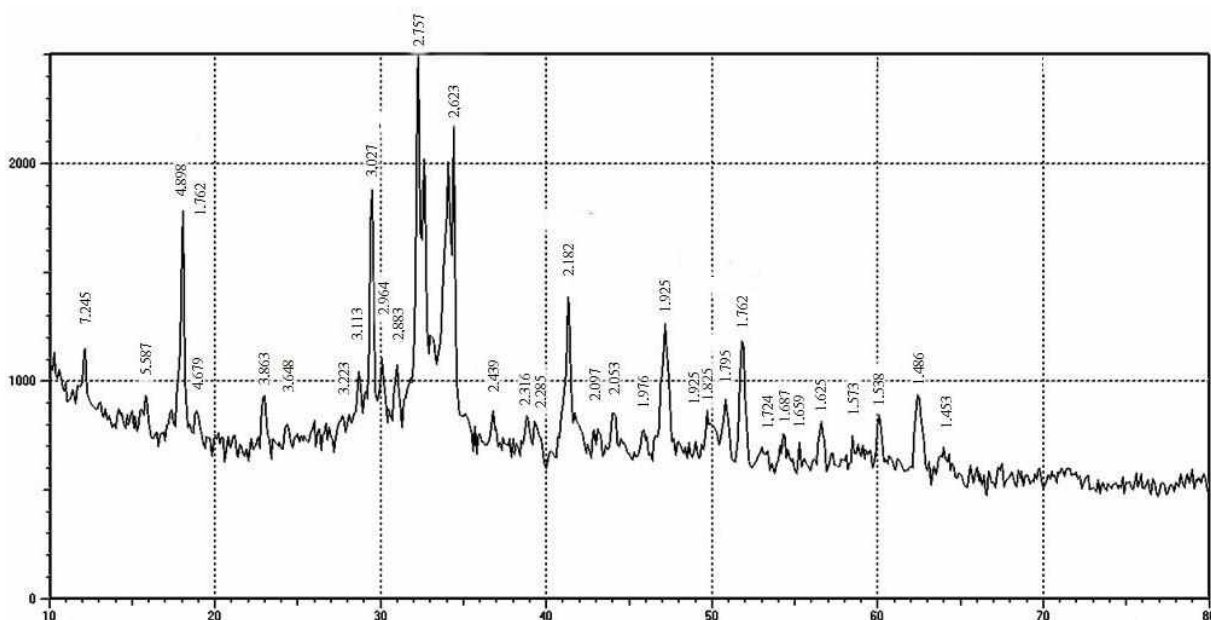


Рисунок 4.14. Цементный камень с добавками гиперпластификатора Frem Giper S-TV и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, через 28 суток твердения

Следует отметить, что возрастание интенсивности дифракционных пиков низкоосновных гидросиликатов кальция коррелирует с уменьшением межплоскостных расстояний (d-параметров) в кристаллической фазе модифицированного цементного камня. Данное изменение параметров кристаллической решётки является прямым свидетельством повышения плотности материала.

Таблица 4.1. Данные рентгенофазового анализа образцов цементного камня

№ п/п	Соств цементного камня	Положение максимума пика	Интенсивность максимума пика, %	Межплоскостное расстояние d, нм	Ширина пика на половине высоты, градусы, θ	Средний размер кристаллита в нм
1	контрольный (а)	18,0908	84,13	0,4899	0,25	33,45
		29,4795	56,5	0,3027	0,31	29,45
		32,2407	66	0,2774	0,62	15,16
		34,1142	100	0,2626	0,56	17,14
		51,8542	32,7	0,1761	0,44	29,25
2	с добавкой бентонитового порошка (b)	18,0988	88,8	0,4904	0,25	33,45
		29,5291	60,8	0,3030	0,35	26,10
		32,2641	86,57	0,2758	0,60	15,66
		34,1152	100	0,2626	0,60	16,00
		51,8766	38,8	0,1763	0,37	33,45
3	с добавкой суспензии активированного бентонита	18,0959	98,8	0,4901	0,25	33,45
		29,4955	66,15	0,3028	0,30	30,44
		32,2622	95,3	0,2758	0,62	15,16
		34,1174	100	0,2626	0,57	16,84
		51,8764	43,97	0,1762	0,33	39,01
4	с добавкой наночастиц золь-геля кремниевой кислоты	18,0942	91,8	0,4900	0,27	30,97
		29,4965	75,8	0,3027	0,31	29,46
		32,2621	92,2	0,2757	0,62	15,16
		31,1158	100	0,2622	0,65	14,28
		51,8763	45,5	0,1762	0,38	33,88
5	С добавкой гиперпластификатора S-TB	18,1021	89,7	0,4896	0,26	32,16
		29,4898	73,5	0,3026	0,31	29,46
		32,4578	100	0,2756	0,62	15,19

		34,1829	97,2	0,2620	0,64	15,01
		51,8199	47,4	0,1762	0,33	38,96
6	с добавкой гиперпластификатора S-TB и бентонитового порошка в комплексе	18,1113	91,97	0,4894	0,25	33,45
		29,5043	72,3	0,3025	0,28	32,62
		32,4888	100	0,2753	0,57	16,53
		34,1935	91,97	0,2620	0,62	15,50
		51,8501	44,9	0,1761	0,31	41,51
7	с добавкой гиперпластификатора S-TB и суспензии активированного бентонита в комплексе	18,1167	85,8	0,4902	0,30	27,88
		29,5084	74,7	0,3027	0,32	28,54
		32,4896	100	0,2757	0,68	13,86
		34,1977	95,7	0,2624	0,72	13,35
		51,8564	50,4	0,1762	0,36	35,75
8	с добавкой гиперпластификатора S-TB и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты в комплексе	18,1152	72	0,4898	0,27	30,97
		29,5079	75,2	0,3027	0,31	29,46
		32,4901	100	0,2757	0,63	14,96
		34,1974	87,2	0,2623	0,69	13,93
		51,8571	47,6	0,1762	0,44	29,25

Для сравнительного анализа структурных и фазовых изменений, вызванных наномодифицирующими добавками, был использован метод рентгенофазового анализа (РФА). Измерения проводили в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° на дифрактометре с медным излучением ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) с применением никелевого фильтра.

С использованием формула Шерера:

$$D = \frac{180K\lambda}{\pi\beta \cos\theta}$$

где $\lambda = 1,54060$ - длина волны излучения, β - Физическая ширина рефлекса в радианах 2θ , θ - дифракционный угол максимума линии, K – константа, близкая к единице ($K = 0,9$, если берется ширина на половине высоты пика). Используя эту модель, оценили размерность кристаллов в образцах с отдельным и совместным введением бентонитового порошка и гиперпластификатора Frem Giper S-TB. Анализ данных на основе таблицы 3.12 испытания на прочность цементного камня, свидетельствует об

изменении размеров кристаллитов, что, вероятно, обусловлено трансформацией структуры водной фазы и изменением сил межмолекулярного взаимодействия [196].

С учетом результатов фазового анализа можно предположить, что вода с пониженным поверхностным натяжением способствует более полной гидратации вяжущего. Это объясняется увеличением энергетической активности на межфазных границах. Вследствие этого происходит интенсивное образование гидросиликатов и упрочнение их структуры. Это выражается в сближении микрокристаллов, вытеснении и истончении жидких прослоек, а также в уменьшении межплоскостных расстояний в слоистой решётке образующихся фаз. Согласно данным рентгенофазового анализа, через 28 суток нормального твердения образцы, модифицированные лабораторными добавками, демонстрируют снижение суммарной интенсивности дифракционных пиков портландита (СН) по сравнению с контрольными (бездобавочными) образцами. Как следует из данных таблицы 3.12, прирост прочности для исследованных модифицированных образцов находится в диапазоне от 22% до 31,4% относительно контрольных. При совместном применении гиперпластификатора с разработанными добавками (за исключением композиции с бентонитовым порошком) наблюдается резкое падение интенсивности всех дифракционных пиков портландита (СН). Это свидетельствует об интенсификации гидратации клинкерных минералов. Кроме того, для образцов с комплексными добавками наблюдается более высокая интенсивность пиков с $d \approx 1,819 \text{ \AA}$, соответствующих низкоосновным гидросиликатам кальция CSH(B), по сравнению с контрольным образцом и другими составами, демонстрирующими меньший прирост прочности. Кроме того, дифракционные пики, соответствующие фазе CSH(B), в образцах с комплексными добавками отличаются большей интенсивностью и чёткостью. На дифрактограммах цементного камня с комплексными добавками, обладающего более высокой прочностью, интенсивность пиков высокоосновных гидросиликатов кальция CSH(A) ($d \approx$

3,106 Å) выше, чем у других образцов. Известно, что увеличение пиков, принадлежащих низкоосновным гидросиликатам кальция CSH(B) на фоне увеличения интенсивности линий CSH(A)-высокоосновных гидросиликатов указывает на повышение прочности цементного камня [197]. Образование именно этой фазы коррелирует с повышенными прочностными показателями модифицированного цементного камня в сравнении с контрольным.

Снижение портландита при использовании комплексных нанодобавок, наблюдающееся на рентгенограммах при одновременном росте прочности, свидетельствует об эффективном использовании наночастиц, которые перерабатывают портландит в гидросиликаты кальция, уплотняя микроструктуру цементного камня. Снижение водопотребности, проявляющееся снижением поверхностного натяжения воды, может способствовать образованию C-S-H фаз с более высоким содержанием кальция, в которых портландит дисперсно распределен внутри, а не выделяется в виде крупных кристаллов, что увеличивает плотность и прочность цементного камня.

В рамках настоящей работы с целью подтверждения эффекта упрочнения от разработанных нанодобавок и достижения высоких показателей на конструкционном материале были проведены испытания прочности мелкозернистых бетонов.

4.3. Мелкозернистые бетоны с комплексными добавками на основе наноструктурированных компонентов на стандартном монофракционном песке

С целью оценки влияния различных композиций разработанных добавок были определены прочностные характеристики мелкозернистых бетонов на основе монофракционного песка. Полученные результаты представлены в таблице 4.2. В результате удалось установить чёткую корреляцию между содержанием комплексных нанодобавок и прочностными характеристиками материала. Использование стандартного

монофракционного песка обусловлено необходимостью получения более воспроизводимых данных и выявления чёткой зависимости прочности от вида и количества модификаторов (характеристики представлены в главе 2).

В таблице 4.2 приведены результаты испытаний на прочность при сжатии и изгибе образцов-балочек (4×4×16 см) из мелкозернистого бетона. Бетонная смесь на портландцементе Чири-Юртовского завода с использованием стандартного монофракционного песка (ГОСТ 6139) имела подвижность ПЗ.

Максимальный эффект от добавок на основе бентонитовой глины и суспензии наночастиц активированного бентонита был достигнут при их оптимальной концентрации. Через 1 сутки твердения прочность на сжатие превысила контрольные значения на 9% и 100% соответственно, а прочность на изгиб при добавлении бентонитовой глины практически не отличается от контрольного, а при введении суспензии наночастиц активированного бентонита стало на 61% выше. Через 7 суток твердения прочность на сжатие с этими добавками превышает контрольные на 7,5% и 34% соответственно (таблица 4.2).

Согласно данным таблицы 4.2, сравнительно более высокую прочность при подвижности ПЗ смеси демонстрируют два типа составов: комплекс «Frem Giper S-TB + наночастицы золь-геля кремниевой кислоты» и комплекс «Frem Giper S-TB + наночастицы активированного бентонита». Кроме высоких значений прочности при изгибе и сжатии, данные образцы характеризуются также минимальным водоцементным отношением. Такой выраженный водоредуцирующий эффект, вероятно, обусловлен более выраженным снижением поверхностного натяжения водной фазы в присутствии данных комплексных добавок по сравнению с другими модификаторами.

Таблица 4.2. Прочность мелкозернистого бетона на основе цемента
Чири-Юртовского ПЦ 500 Д0 на монофракционном мелком заполнителе с
добавками

Ц, г	П, г	В, г	Frem- Gip.S- TB, %	Бент порошок пр, %	Бентнаносуп, 128 нм, %	Золь-гель кремн. кисл., %	Прочность, МПа, $\frac{\text{сжатие}}{\text{изгиб}}$		
							1 сут	7 сут	28 сут
450	1350	225	-	-	-	-	$\frac{3,61}{1.15}$	$\frac{22,81}{4.68}$	$\frac{30,16}{5.38}$
450	1350	174	0,5	-	-	-	$\frac{10,86}{3.22}$	$\frac{35,58}{5.89}$	$\frac{43,46}{5.94}$
450	1350	169	0,5	0,3	-	-	$\frac{10,79}{3.19}$	$\frac{43,75}{5.97}$	$\frac{47,66}{6.02}$
450	1350	163	0,5	-	0,6	-	$\frac{12,46}{3.73}$	$\frac{40,96}{5.86}$	$\frac{47,46}{5.92}$
450	1350	159	0,5	-	-	0,3	$\frac{11,88}{3.64}$	$\frac{42,73}{5.84}$	$\frac{53,86}{5.95}$
450	1350	223	-	0,3	-	-	$\frac{3,69}{1.07}$	$\frac{23,77}{4.59}$	$\frac{30,56}{5.85}$
450	1350	210	-	-	0,6	-	$\frac{6,82}{1.78}$	$\frac{28,49}{4.59}$	$\frac{33,99}{5.94}$
450	1350	222	-	-	-	0,3	$\frac{4,73}{1.50}$	$\frac{27,12}{4.60}$	$\frac{35,26}{5.97}$
450	1350	171	0,6	-	-	-	$\frac{11,87}{3.35}$	$\frac{37,48}{6.01}$	$\frac{47,41}{6.12}$
450	1350	166,5	0,6	0,4	-	-	$\frac{12,68}{3.28}$	$\frac{42,53}{6.17}$	$\frac{48,67}{6.18}$
450	1350	155	0,6	-	0,7	-	$\frac{13,56}{3.83}$	$\frac{45,86}{5.98}$	$\frac{51,46}{6.14}$
450	1350	173	0,6	-	-	0,4	$\frac{14,73}{3.77}$	$\frac{47,84}{5.96}$	$\frac{57,07}{6.15}$
450	1350	226	-	0,4	-	-	$\frac{3,94}{1.15}$	$\frac{24,52}{4.71}$	$\frac{31,86}{5.94}$
450	1350	209	-	-	0,7	-	$\frac{7,22}{1.85}$	$\frac{30,59}{4.70}$	$\frac{35,83}{6.02}$
450	1350	225	-	-	-	0,4	$\frac{4,95}{1.57}$	$\frac{27,82}{4.68}$	$\frac{36,94}{6.08}$
450	1350	169	0,7	-	-	-	$\frac{11,12}{3.29}$	$\frac{36,52}{5.95}$	$\frac{46,01}{5.98}$
450	1350	165	0,7	0,5	-	-	$\frac{11,81}{3.12}$	$\frac{44,91}{5.88}$	$\frac{50,12}{5.91}$
450	1350	153	0,7	-	0,8	-	$\frac{12,86}{3.61}$	$\frac{41,96}{5.62}$	$\frac{46,60}{5.89}$

450	1350	171	0,7	-	-	0,5	$\frac{12,96}{3,57}$	$\frac{39,29}{5,81}$	$\frac{54,10}{5,91}$
450	1350	228	-	0,5	-	-	$\frac{3,97}{1,02}$	$\frac{24,54}{4,56}$	$\frac{30,99}{5,83}$
450	1350	207	-	-	0,8	-	$\frac{6,88}{1,74}$	$\frac{29,68}{4,57}$	$\frac{33,85}{5,80}$
450	1350	226	-	-	-	0,5	$\frac{4,44}{1,52}$	$\frac{27,00}{4,54}$	$\frac{35,44}{5,82}$

На основании данных таблицы 4.2 можно заключить, что введение наночастиц золь-геля кремниевой кислоты приводит к увеличению прочности через сутки твердения в среднем на 35% при сжатии и на 42% при изгибе по сравнению с контрольным образцом. К 7-м суткам твердения прочность на изгиб выравнивается около значений контрольных образцов (прирост ~11%), тогда как прочность на сжатие сохраняет преимущество в среднем на 25%. По итогам 28 суток твердения наибольшее увеличение прочности на сжатие (+23%) обеспечивают раздельное введение наночастиц золь-геля кремниевой кислоты. Раздельное введение наночастиц активированного бентонита дает прирост 20,4%, а бентонитового порошка - 5,6% по сравнению с бездобавочными контрольными образцами бетона. Прочность данных образцов на изгиб превышает контрольные значения бетонных образцов на 35%. При отдельном использовании гиперпластификатора Frem Giper S-TB прочность на сжатие возрастает на 300% через сутки твердения, на 64% через 7 суток и на 57% через 28 суток твердения. Прочность этих образцов на изгиб превышает значения контрольных составов на 190% через сутки твердения, на 28% и 14% через 7 и 28 суток твердения соответственно. Совместное применение данных добавок с гиперпластификатором Frem Giper S-TB приводит к синергетическому эффекту, увеличивая прочность отдельных составов почти вдвое. При совместном использовании Frem Giper S-TB и бентонитового порошка прочность на сжатие возрастает на 250% через 1 сутки, на 86% через 7 суток и на 61% через 28 суток твердения. Прочность на изгиб

превышает значения контрольных образцов на 185%, 32% и 15% для соответствующих сроков твердения (указываемых выше). Комплекс «Frem Giper S-TB + суспензия наночастиц активированного бентонита» обеспечивает значительный прирост прочности на сжатие: на 273% через сутки твердения, на 100% через 7 суток и на 70% через 28 суток твердения по сравнению с контрольными образцами. Прочность этих же образцов на изгиб превышает контрольные значения на 233% через сутки твердения, на 28% через 7 суток и на 14% через 28 суток твердения. Наибольшая эффективность достигнута при использовании комплекса гиперпластификатора Frem Giper S-TB с наночастицами золь-геля кремниевой кислоты. Данная композиция демонстрирует сравнительно более высокие значения прироста прочности на всех сроках твердения. Прочность на сжатие превышает контрольные значения на 306% через сутки твердения, на 109% через 7 суток и на 89% через 28 суток твердения. Прочность на изгиб также существенно выше: +228%, +27% и +14% в указанные выше сроки твердения. Проведённые исследования показали высокую эффективность разработанных добавок (бентонитового порошка, суспензии активированного бентонита и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты) как при автономном применении, так и в сочетании с гиперпластификатором Frem Giper S-TB. Полученные результаты обосновывают перспективность их внедрения в промышленное производство строительных материалов.

Для проверки оптимальных дозировок добавок были изготовлены образцы цементного раствора по ГОСТ 310.4-81 на нормальном песке (ГОСТ 6139) и цементе Чири-Юртовского завода. Подвижность смеси соответствовала условиям предыдущего этапа (П1) (таблица 4.3).

Среди всех исследованных составов наилучшие результаты показали образцы, модифицированные двумя типами комплексных добавок: на основе Frem Giper S-TB с наночастицами SiO_2 (золь-гель) и Frem Giper S-TB с наночастицами активированного бентонита. При этом по сравнению с контрольными образцами прочность после 28 суток твердения в нормальных

условиях увеличивается при сжатии на 40 и 46% соответственно, при изгибе на 28 и 30% соответственно. Кроме того, при отдельном использовании гиперпластификатора и добавок на основе наночастиц прочность на сжатие максимально увеличивается только на 35% при сжатии и на 20% при изгибе (таблица 4.3).

Таблица 4.3-Прочностные свойства мелкозернистых бетонов с подвижностью П1 с использованием Чири-Юртовского цемента на монофракционном песке с добавками

Ц, г	П, г	В, г	FremGip.S- ТВ, %	Бент порошок пр, %	Бент. наносуп, 128 нм, %	Золь-гель кремн.кисл.,%	Прочность, МПа, <u>сжатие</u> <u>изгиб</u>		
							1 сут	7 сут	28 сут
500	1500	200	-	-	-	-	$\frac{6,97}{1.89}$	$\frac{39,75}{4.97}$	$\frac{49,34}{5.41}$
500	1500	168	0,6	-	-	-	$\frac{17,45}{3.49}$	$\frac{52,39}{6.17}$	$\frac{66,4}{6.56}$
500	1500	163	0,6	0,4	-	-	$\frac{18,12}{3.57}$	$\frac{53,94}{6.24}$	$\frac{67,07}{6.59}$
500	1500	158	0,6	-	0,7	-	$\frac{18,85}{3.98}$	$\frac{56,61}{6.27}$	$\frac{69,35}{6.94}$
500	1500	169	0,6	-	-	0,4	$\frac{19,37}{3.97}$	$\frac{59,62}{6.25}$	$\frac{72,12}{7.05}$
500	1500	202	-	0,4	-	-	$\frac{7,44}{1.96}$	$\frac{41,99}{5.07}$	$\frac{51,66}{5.72}$
500	1500	191	-	-	0,7	-	$\frac{9,63}{2.03}$	$\frac{45,31}{5.14}$	$\frac{56,18}{6.03}$
500	1500	198	-	-	-	0,4	$\frac{8,26}{1.98}$	$\frac{45,15}{5.14}$	$\frac{56,33}{6.11}$

Как следует из данных таблицы 4.3, решающим фактором, определяющим прочность данных образцов, является количество воды затворения. Её снижение позволяет достичь показателей, характерных высокопрочным мелкозернистым бетонам. Сравнительный анализ показал, что наилучшие прочностные характеристики получили составы именно на комплексных добавках. На всех исследованных сроках твердения

модифицированные образцы демонстрировали существенно более высокие значения прочности в сравнении с контрольными (бездобавочными) составами. Максимальная прочность (73 МПа через 28 суток) была достигнута при модифицировании комплексной добавкой из гиперпластификатора Frem Giper S-TB и наночастиц золь-геля кремниевой кислоты. Составы на основе комплексов «Frem Giper S-TB + бентонитовый порошок» и «Frem Giper S-TB + наносuspension активированного бентонита» также показали высокую прочность — 68 МПа и 70 МПа соответственно через 28 суток твердения. Полученные данные позволяют отнести эти бетоны к классу высокопрочных мелкозернистых с высокой ранней прочностью, поскольку их суточная прочность составляет более 30% от 28-суточной прочности контрольного образца.

Учитывая установленные закономерности упрочнения мелкозернистых бетонов на монофракционном песке под действием комплексных добавок, в работе была поставлена задача изучить микроструктуру поверхности полученных образцов. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) были изучены: контактная зона на границе раздела «заполнитель – цементный камень», общая пористость и плотность микроструктуры. Анализ проводился на основе микрофотографий, приведённых в подглаве 4.4 на образцах с максимальными показателями по прочности на сжатие до и после применения разных модификаторов (таблица 4.3).

4.4. Исследования поверхности мелкозернистых бетонов методом электронной микроскопии

В работе представлены микрофотографии поверхностей образцов с подвижностью П1 на цементе «Чеченцемент» на основе монофракционного песка (таблица 4.3) после испытания через 28 суток нормального твердения, которые приведены на рисунках 4.15-4.18.

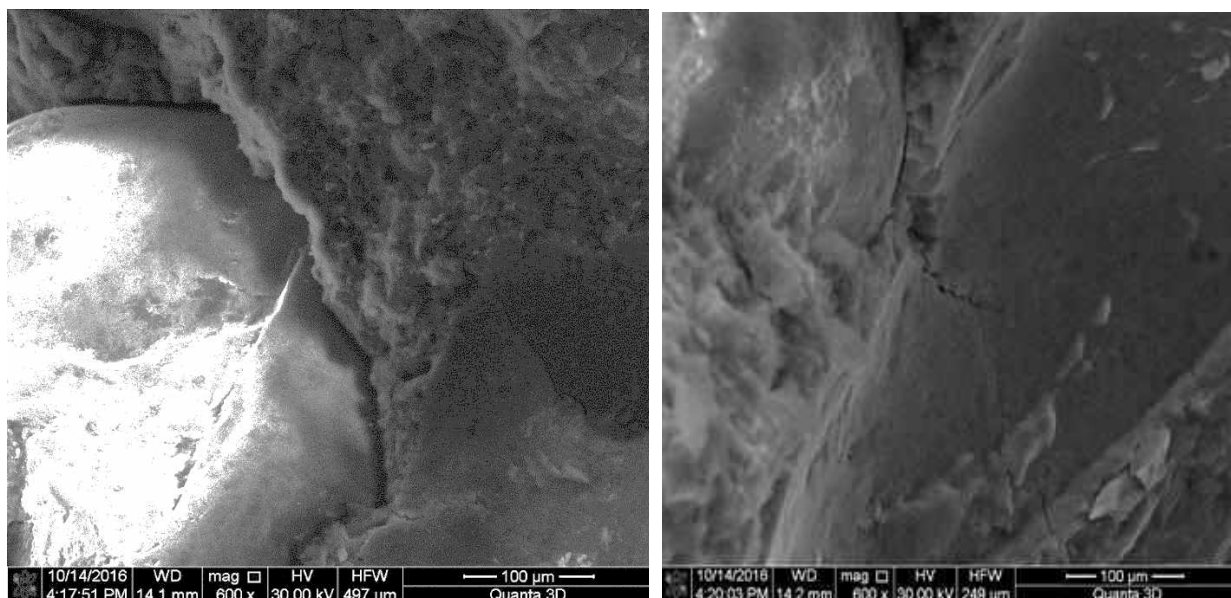


Рисунок 4.15. Контрольный образец

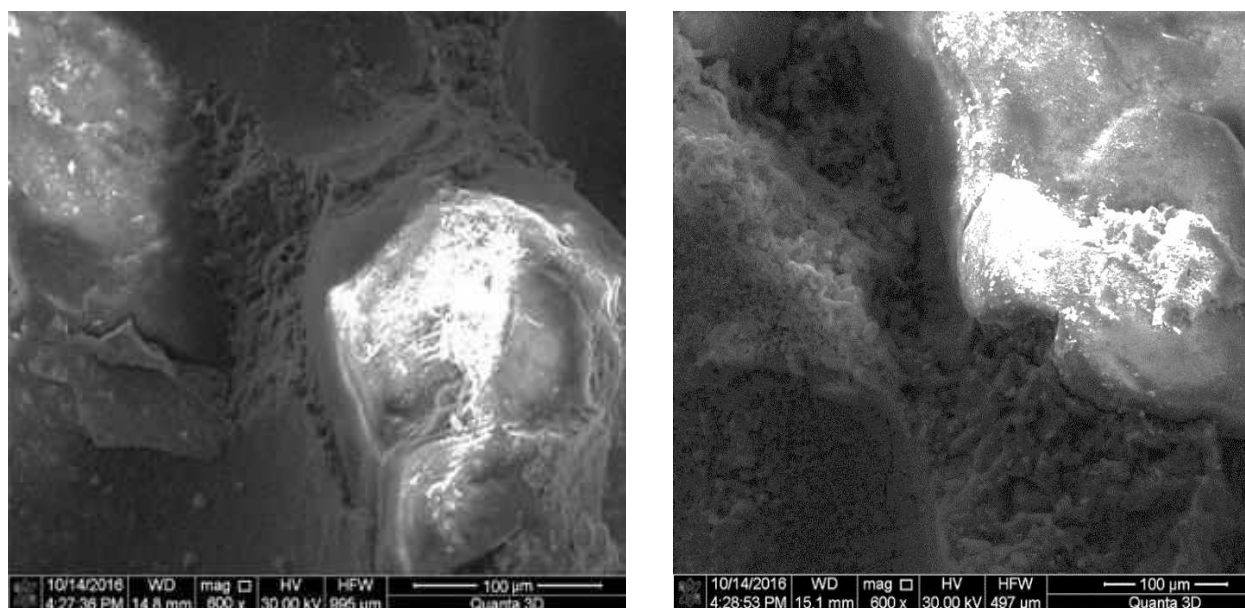


Рисунок 4.16. Мелкозернистый бетон с комплексной добавкой из бентонитового порошка и гиперпластификатора Frem Giper S-TB после 28 суток нормального твердения

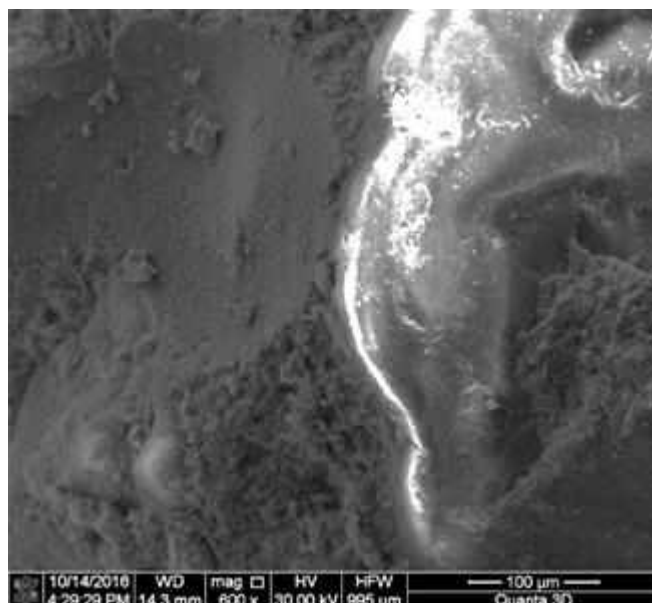
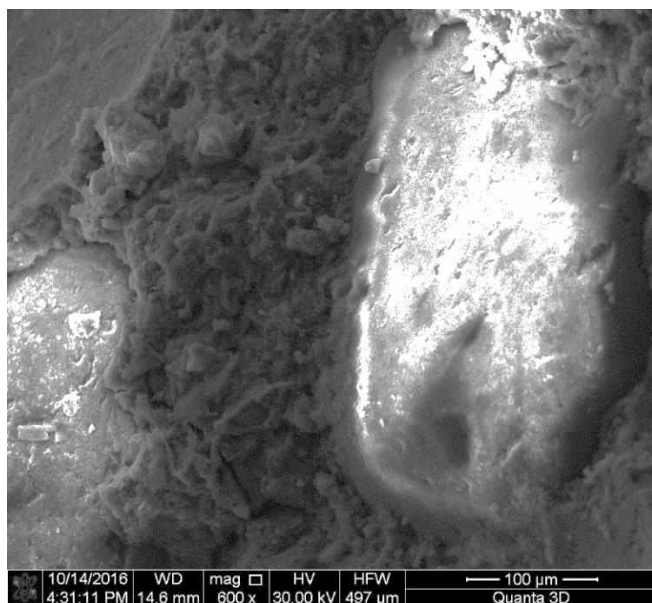


Рисунок 4.17. Мелкозернистый бетон с комплексной добавкой из наносuspензии активированного бентонита и гиперпластификатора Frem Giper S-TV после 28 суток нормального твердения

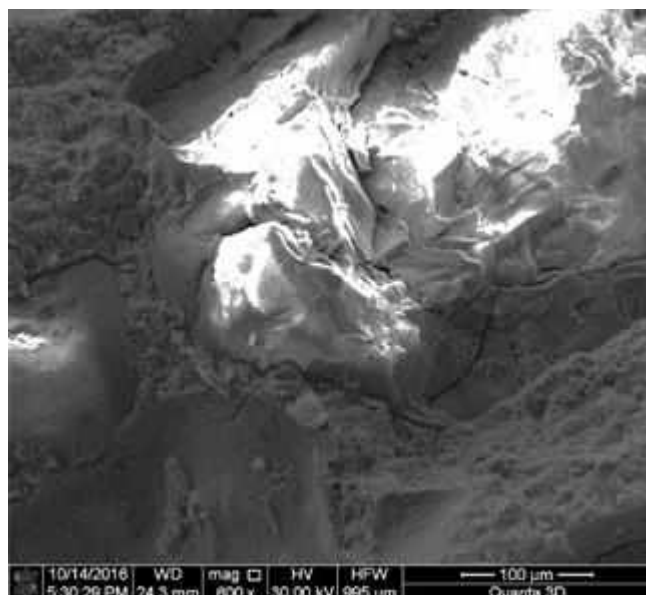
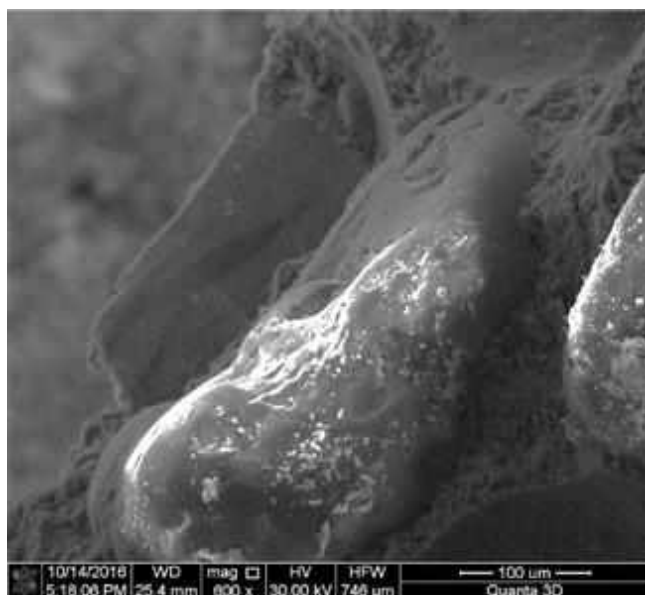


Рисунок 4.18. Мелкозернистый бетон с комплексной добавкой из наночастиц золь-геля кремниевой кислоты и гиперпластификатора Frem Giper S-TV после 28 суток нормального твердения

Анализ микрофотографий мелкозернистого бетона на монофракционном песке показывает, что в контрольном образце практически по всему периметру контакта между зёрнами заполнителя и цементной матрицей наблюдаются выраженные зазоры (щели). Поверхность также содержит многочисленные дефекты в виде пор и трещин. Кроме того, поверхность излома имеет преимущественно гладкую морфологию. Характер разрушения указывает на слабое сцепление в контактной зоне: трещина распространяется вдоль границы раздела «матрица–заполнитель», практически не затрагивая сами зёрна песка, которые остаются практически целыми. В отличие от контрольных составов, бетоны с комплексными добавками характеризуются более плотной микроструктурой. На границе раздела «песок–вяжущее» у них наблюдается значительно меньшее количество дефектов, таких как щели и поры. При модификации комплексами «Frem Giper S-TB + наносuspension активированного бентонита» и «Frem Giper S-TB + наночастицы золь-гель SiO_2 » характер разрушения образцов изменился: трещина распространялась напрямую через зёрна заполнителя, а не обходила их (рис. 4.17–4.18). Наибольшее количество разрушений такого типа (через заполнитель) было характерно для бетонов, модифицированных именно комплексом «Frem Giper S-TB + наночастицы золь-геля кремниевой кислоты». Параллельно наблюдается более высокая плотность контакта на границе «заполнитель–цементный камень». Это улучшение микроструктуры напрямую объясняет повышенные прочностные характеристики бетонов, модифицированных комплексными добавками (таблицы 4.3).

Разработанные комплексные нанодобавки играют особую роль в создании прочного цементного камня с улучшенным сцеплением с заполнителем, что позволяет получать высокопрочные мелкозернистые бетоны на стандартном песке. Хорошая плотность в контактной зоне обусловлена двумя факторами: во-первых, снижением поверхностного натяжения воды, что улучшает её смачивающую и проникающую

способность; во-вторых, активирующим влиянием нанодобавок на процессы нуклеации и кристаллизации гидратных новообразований. Как было показано ранее (глава 3), вода с низким поверхностным натяжением и тонкой плёнкой способна отрывать слабосвязанные частицы с поверхности заполнителя. Эта очистка поверхности приводит к её активации и, как следствие, к увеличению плотности и прочности контакта с цементной матрицей. Следовательно, в модифицированных составах реализуется плотный контакт на границе раздела фаз. Определённые на монофракционном песке оптимальные концентрации добавок представляют практический интерес и могут быть использованы при производстве бетонов разных марок с разнообразными заполнителями. В подглаве 4.5 настоящей работы исследовано влияние разработанных комплексных наноструктурированных добавок на прочность мелкозернистых бетонов, изготовленных с использованием местного мелкого заполнителя (мелкие заполнители месторождений Чеченской Республики).

4.5. Мелкозернистые бетоны на мелких песках с применением комплексных добавок на основе наноструктурированных компонентов

Использование в строительстве и производстве строительных материалов сырья с местных месторождений всегда было перспективным и актуальным, а также имело важное научное и практическое значение. Территория Чеченской Республики очень богата различными природными ископаемыми в том числе и месторождениями мелкого заполнителя (мелких и крупнозернистых песков); из них только часть являются разработанными и используются в производстве [189]. Местные заполнители широко применяются в изготовлении бетонов и растворов, и на основе таких результатов есть множество авторских свидетельств. Особую роль в настоящей работе играют мелкие заполнители, находящиеся на территории ЧР. На их основе разработаны и используются на практике множество

рецептур по получению высококачественных бетонных и растворных смесей. Они обладают своими индивидуальными характеристиками по прочности, подвижности, структурным и гидрофильным свойствам. Таким образом, использование местного сырья Чеченской Республики в комбинации с разработанными комплексными добавками для мелкозернистых бетонов представляет высокую практическую ценность и является актуальным направлением для современной строительной индустрии. На основании положительных результатов, полученных в подразделах 4.3 и 4.4, экспериментально подтверждена целесообразность использования местных заполнителей Чеченской Республики, благодаря чему они будут широко востребованы в практике производства строительных материалов из местного сырья для промышленного и гражданского строительства. Получение высококачественных бетонов с мелкими заполнителями из песков месторождения ЧР позволит разработать рекомендации по использованию этих материалов в производстве и в целях импортозамещения.

В настоящей работе пески ЧР использованы при получении мелкозернистых бетонов с применением комплексных добавок на основе наноструктурированных компонентов.

В таблице 4.4 представлены прочностные показатели мелкозернистых бетонов подвижностью П1 и П3 по ГОСТ 6139, на мелких заполнителях Червленского, Чири-Юртовского, Веденского и Тевзанского карьеров месторождений Чеченской Республики.

Таблица 4.4. Прочностные показатели мелкозернистых бетонов на мелких песках Червленского, Чири-Юртовского, Веденского и Тевзанского карьеров Чеченской республики

№ п/п	Составляющие бетона кг/м³						Состав на Червленском песке						Состав на Чири-Юртовском песке							
	Цемент	Песок	Frem-Gip.ST	Бент порошок	Наносуспензия бентонита	Золь - гель крем н. кисл оты	Вода, л	Прочность, МПа, сут. сжатие изгиб			Плотность бетона, кг/м³	Водопоглощение, %	Морозостойкость	Вода, л	Прочность, МПа, сут. сжатие изгиб			Плотность бетона, кг/м³	Водопоглощение, %	Морозостойкость
								1	7	28					1	7	28			
Подвижность П1																				
1	622	1544	-	-	-	-	242	8,75 1,83	41,38 5,07	49,61 6,94	2245	7,0	F300	252	7,91 1,72	39,76 4,86	47,52 6,76	2159	7,3	F200
2	642	1584	3,85	2,6	-	-	220	16,07 3,96	54,12 6,42	64,88 8,42	2289	4,6	F300	230	14,83 3,60	51,69 6,24	61,42 7,86	2194	5,0	F200
3	642	1584	3,85	-	4,5	-	216	19,42 4,20	55,08 6,52	78,59 8,45	2301	3,2	F350	217	17,43 4,03	54,41 6,29	63,83 7,96	2243	3,3	F300
4	642	1584	3,85	-	-	2,57	212	19,03 4,12	56,71 6,50	81,83 8,32	2312	3,0	F350	220	18,10 4,03	54,37 6,19	63,91 7,85	2255	3,3	F300
5	622	1544	-	2,5	-	-	243	9,16 2,03	41,83 5,43	52,03 6,97	2246	6,8	F300	256	8,43 1,87	40,75 5,04	50,08 6,84	2170	7,0	F200
6	622	1544	-	-	4,35	-	240	11,32 2,20	43,24 5,68	54,49 7,06	2251	6,5	F300	246	10,19 1,98	43,19 5,38	53,07 7,00	2177	6,7	F250
7	622	1544	-	-	-	2,49	241	10,08 2,15	41,65 5,57	53,14 6,88	2249	6,6	F300	250	9,17 1,92	40,93 5,27	51,62 6,86	2175	6.8	F250
Подвижность П3																				
8	615	1530	-	-	-	-	272	6,57 1,54	34,71 4,79	43,62 6,70	2240	6,6	F300	283	6,14 1,42	32,26 4,63	41,62 5,58	2147	7,5	F200
9	632	1564	3,79	2,53	-	-	226	12,69 3,74	50,03 6,09	59,41 8,47	2272	5,4	F300	242	11,52 2,94	42,30 5,82	53,81 6,59	2181	6,4	F200
10	632	1564	3,79	-	4,42	-	220	15,07 4,12	52,86 6,28	62,18 8,59	2281	4,9	F350	237	14,69 3,45	45,06 5,97	56,17 6,94	2231	5,2	F250
11	633	1566	3,8	-	-	2,53	231	16,29 4,09	54,61 6,22	64,75 8,49	2292	4,6	F350	239	14,65 3,29	46,57 5,94	57,63 7,05	2232	4,9	F250
12	615	1530	-	2,46	-	-	273	7,29 1,92	36,19 4,87	44,92 7,09	2236	6,7	F300	282	7,19 1,83	34,42 4,80	42,97 5,72	2142	6,9	F200
13	615	1530	-	-	4,31	-	271	11,83 2,09	41,22 4,90	49,57 7,62	2241	6,2	F300	280	10,08 2,03	39,19 4,93	46,77 6,03	2155	6,5	F200
14	615	1530	-	-	-	2,46	270	8,04 2,14	41,03 4,80	49,15 7,54	2236	6,3	F300	281	7,93 2,10	39,04 4,79	45,94 6,11	2153	6,6	F200

продолжение

№ п/п	Составляющие бетона кг/м³						Состав на Веденском песке						Состав на Тевзанском песке							
	Цемент	Песок	Frem-Gip.ST	Бент порошок	Наносуспензия бентонита	Золь-гель кремн. кислоты	Вода, л	Прочность, МПа, сут. сжатие изгиб			Плотность бетона, кг/м³	Водопоглощение, %	Морозостойкость	Вода, л	Прочность, МПа, сут. сжатие изгиб			Плотность бетона, кг/м³	Водопоглощение, %	Морозостойкость
								1	7	28					1	7	28			
Подвижность П1																				
15	622	1544	-	-	-	-	252	8,04 1,79	40,75 4,93	49,66 6,82	2167	7,2	F200	253	7,85 1,63	39,48 4,57	47,29 6,43	2157	7,3	F200
16	642	1584	3,85	2,6	-	-	230	15,96 3,77	52,96 6,25	62,43 7,98	2212	4,9	F200	235	14,96 3,62	50,42 6,03	59,76 7,00	2197	5,1	F200
17	642	1584	3,85	-	4,5	-	217	18,09 4,10	55,08 6,42	63,29 8,11	2257	3,3	F300	218	17,29 3,89	52,19 6,12	60,41 7,29	2227	3,5	F300
18	642	1584	3,85	-	-	2,57	220	18,16 4,10	55,76 6,24	63,92 7,95	2262	3,3	F300	222	17,04 3,77	52,08 6,10	61,05 7,18	2228	3,4	F300
19	622	1544	-	2,5	-	-	256	8,98 1,92	42,37 5,32	50,87 6,89	2165	6,9	F200	255	7,98 1,88	41,22 5,08	48,92 6,53	2162	7,1	F200
20	622	1544	-	-	4,35	-	246	11,02 1,97	45,73 5,49	54,17 7,09	2180	6,5	F250	246	10,96 1,85	44,15 5,16	52,17 6,88	2168	6,7	F250
21	622	1544	-	-	-	2,49	250	9,80 1,96	42,69 5,34	51,93 6,95	2174	6,7	F250	251	8,97 1,83	41,09 5,13	50,82 6,68	2170	6,7	F250
Подвижность П3																				
22	615	1530	-	-	-	-	283	6,19 1,39	34,18 4,33	42,30 5,69	2151	7,4	F200	285	6,09 1,44	30,26 4,21	40,13 5,68	2142	7,6	F200
23	632	1564	3,79	2,53	-	-	242	11,69 2,94	43,04 6,03	55,18 6,48	2195	6,3	F200	245	11,29 3,08	44,18 6,12	54,97 6,41	2188	6,3	F200
24	632	1564	3,79	-	4,42	-	236	13,77 3,59	47,33 6,24	56,49 6,86	2230	5,0	F250	238	12,67 3,24	46,88 6,43	56,69 6,70	2229	5,2	F250
25	633	1566	3,8	-	-	2,53	238	14,19 3,55	47,98 6,17	56,73 6,92	2237	4,9	F250	238	12,59 3,30	47,10 6,33	57,03 6,41	2237	4,9	F250
26	615	1530	-	2,46	-	-	284	6,86 1,91	35,76 4,82	44,17 5,81	2148	6,5	F200	287	7,09 1,86	33,15 4,76	42,08 5,92	2140	6,8	F200
27	615	1530	-	-	4,31	-	277	9,92 2,17	40,53 4,99	49,22 5,97	2161	6,2	F200	278	9,53 2,13	38,20 4,83	47,64 5,92	2155	6,4	F200
28	615	1530	-	-	-	2,46	280	7,44 2,11	38,19 4,80	44,59 5,93	2148	6,6	F200	282	7,22 1,97	37,11 4,72	45,03 5,93	2150	6,6	F200

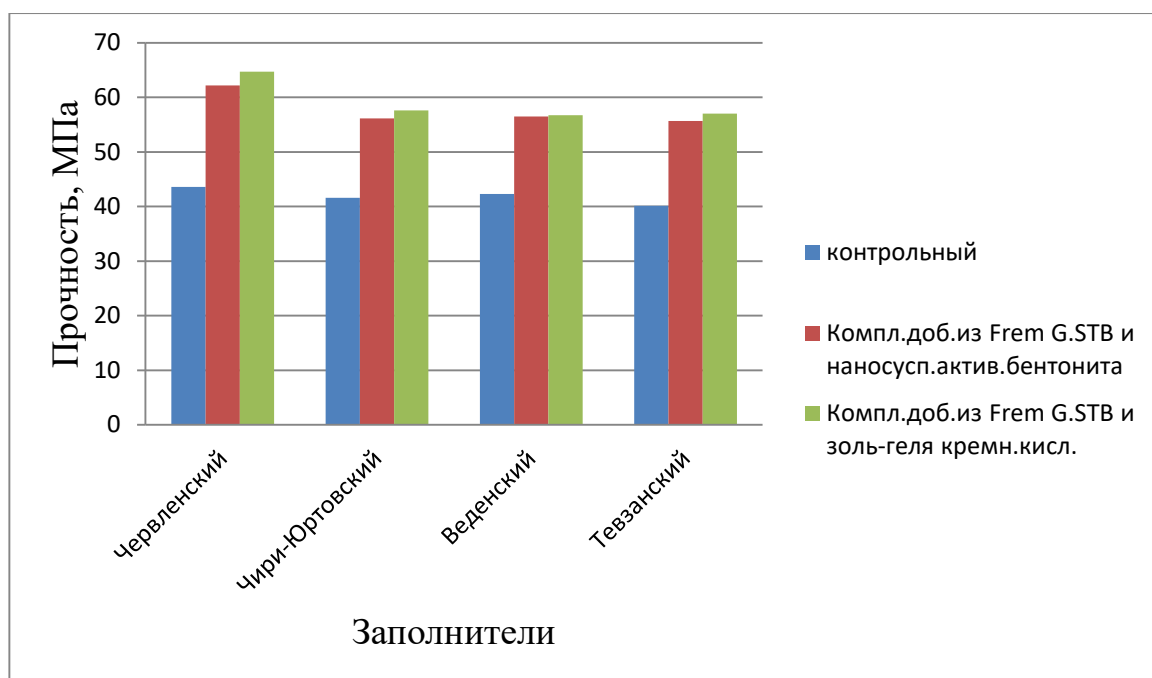


Рис. 4.19. Изменение прочности образцов с подвижностью ПЗ контрольных и с комплексными наноструктурированными добавками через 28 суток твердения в нормальных условиях на основе данных таблицы 4.4

Максимальную прочность при использовании в качестве заполнителя песка Червленского месторождения обеспечили комплексные добавки из гиперпластификатора Frem Giper S-TB с наносуспензией активированного бентонита или с наночастицами золь-геля SiO_2 . Сравнительно более высоких значений прочности при этом удалось достичь с помощью комплекса «Frem Giper S-TB + наночастицы золь-геля SiO_2 ». Образцы бетона на такой добавке показали значительный рост прочности во времени: от 16,29 МПа через сутки твердения, до 54,61 МПа через 7 суток и 64,75 МПа через 28 суток твердения в нормальных условиях. Прирост прочности относительно контрольных образцов наблюдается через сутки (+147%), на 57% (7 суток) и +48% (28 суток) (таблица 4.4). Прочность на изгиб превысила контрольные значения на 165%, 30% и 27% через 1, 7 и 28 суток твердения соответственно. Наиболее низкие показатели прочности среди комплексных модификаторов структуры имеют образцы на комплексной добавке из Frem Giper S-TB и бентонитового порошка. Прочность на сжатие устойчиво росла:

от 12,7 МПа через сутки твердения, до 50 МПа через 7 суток и 59 МПа через 28 суток твердения. Эти образцы превышают значения контрольных составов по прочности на сжатие на 93%, 44% и 36% в разные сроки твердения, а по прочности на изгиб — на 142%, 27% и 26% через 1, 7 и 28 суток соответственно. Применение комплексной добавки на основе Frem Giper S-TV и наносуспензии активированного бентонита привело к улучшению качества мелкозернистого бетона, повысив его прочность на сжатие на 129%, 52% и 42% через 1, 7 и 28 суток твердения соответственно. Прочность на изгиб превышает контрольные значения на 167%, 31% и 28% через 1, 7 и 28 суток твердения соответственно.

По рисунку 4.19 более наглядно можно определить, что наиболее высокой прочностью среди представленных бетонных образцов сравнительно более высокими показателями обладают образцы на мелком заполнителе Червленского месторождения ЧР. Эти бетоны на основе комплексных наноструктурированных добавок на гиперпластификаторе с наносуспензией активированного бентонита или наночастицами золь-геля кремниевой кислоты можно отнести к высокопрочным, превышающим значения 60 МПа. Сильное влияние разработанных комплексных нанодобавок на снижение водоцементного отношения сохранилось при использовании в составе бетонов всех четырех мелких заполнителей местного происхождения (месторождений Чеченской Республики). Отмечается, что образцы на заполнителе из песка Чири-Юртовского имели прочность на 5-8% ниже по сравнению с бетонными образцами из Червленского мелкого заполнителя, где водоцементное отношение отличалось на несколько процентов. Предположительно, такое обстоятельство и привело к некоторому понижению прочностных характеристик в таблице 4.4. Среди всех исследованных составов на основе заполнителя Чири-Юртовского месторождения так же как и на заполнителе Червленского месторождения, наиболее высокую прочность показали образцы на основе Frem Giper S-TV и нанодисперсного золь-геля кремниевой

кислоты. Прочность на сжатие составов, изготовленных с применением Чири-Юртовского заполнителя через 1, 7 и 28 суток достигает 14,65, 46,57 и 57,63 МПа, что на 138%, 44% и 38% соответственно выше значений контрольных образцов. Прочность на изгиб превысила показатели контрольного состава на 131%, 28% и 26% через 1, 7 и 28 суток нормального твердения соответственно. Использование комплексной добавки из Frem Giper S-TB с наносuspension активированного бентонита повышает прочность на сжатие на 139%, 40% и 35% через 1, 7 и 28 суток твердения соответственно. Прочность на изгиб превышает значения контрольных образцов на 143%, 29% и 24% через 1, 7 и 28 суток твердения соответственно. Сравнительный анализ показал, что наименьшую прочность среди модифицированных составов имеют образцы с комплексной добавкой на основе Frem Giper S-TB и бентонитового порошка. После 1, 7 и 28 суток нормального твердения прочность на сжатие достигает 11,52, 42,30 и 53,81 МПа соответственно. Прочность этих образцов по сравнению с контрольными образцами выше на 88%, 31% и 29% соответственно. На изгиб они превышают контрольные значения на 107%, 26% и 18% через 1, 7 и 28 суток твердения соответственно.

Прочностные свойства на сжатие и изгиб при использовании мелкого заполнителя из Веденского и Тевзанского месторождений (таблица 4.4) имеют минимальные отличия от показателей бетонов, при изготовлении которых был использован Чири-Юртовский мелкий заполнитель. Вероятно, такие приближенные значения можно объяснить тем, что эти заполнители имеют схожие гранулометрический состав и модуль крупности, что увеличивает водопотребность этих составов по сравнению с образцами на Червленском заполнителе, где модуль крупности песка выше, а водопотребность составов ниже. Известно, что гранулометрия и удельная поверхность вяжущих и заполнителей являются главным фактором, влияющим на водопотребность при получении бетонных и растворных смесей.

По представленной таблице 4.4 видно, что комплексные добавки на основе наноструктурированных минералов имеют наиболее высокие показатели прочности на изгиб и сжатие. Несмотря на высокие прочностные показатели (более 60 МПа), достигнутые на модельной системе с монофракционным песком, аналогичный эффект для высокоподвижных смесей на местном заполнителе был получен только при использовании песка конкретного месторождения — Червленского. Максимальная 28-суточная прочность на сжатие (64,75 и 62,18 МПа) была получена на образцах с комплексами Frem Giper S-TB с наночастицами золь-геля SiO_2 и с наносuspензией активированного бентонита соответственно. Также доказано, что только при использовании Червленского песка получены значения высокопрочных бетонов с комплексными добавками на основе наночастиц золь-геля кремниевой кислоты или наносuspензии активированного бентонита.

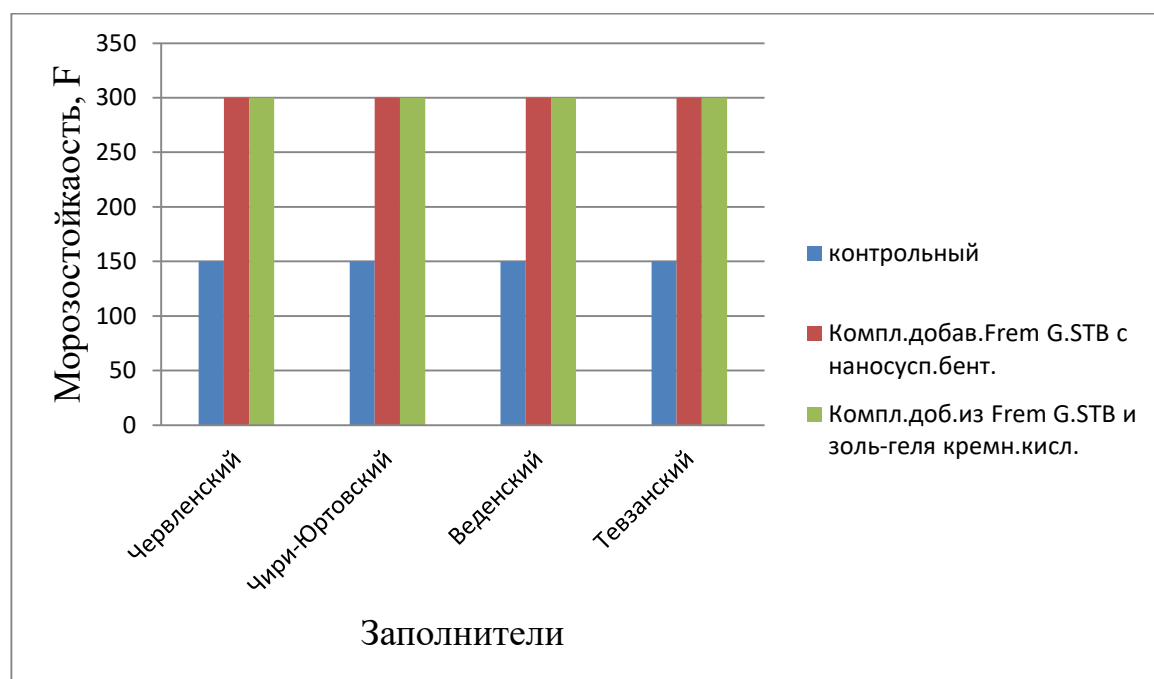


Рис. 4.20. Результаты определения морозостойкости образцов мелкозернистых бетонов на основе мелких заполнителей месторождений ЧР с применением комплексных нанодобавок

Морозостойкость образцов мелкозернистых бетонов (рис. 4.20) с подвижностью ПЗ, изготовленных с использованием мелких заполнителей месторождений Чеченской Республики, в отличие от контрольных составов, где марка по морозостойкости, определенная прибором «БЕТОН-ФРОСТ», имела значения F150 и достигла марки F300, что позволяет применять разработанные высококачественные наноструктурированные бетоны при строительстве ответственных промышленных и гражданских зданий.

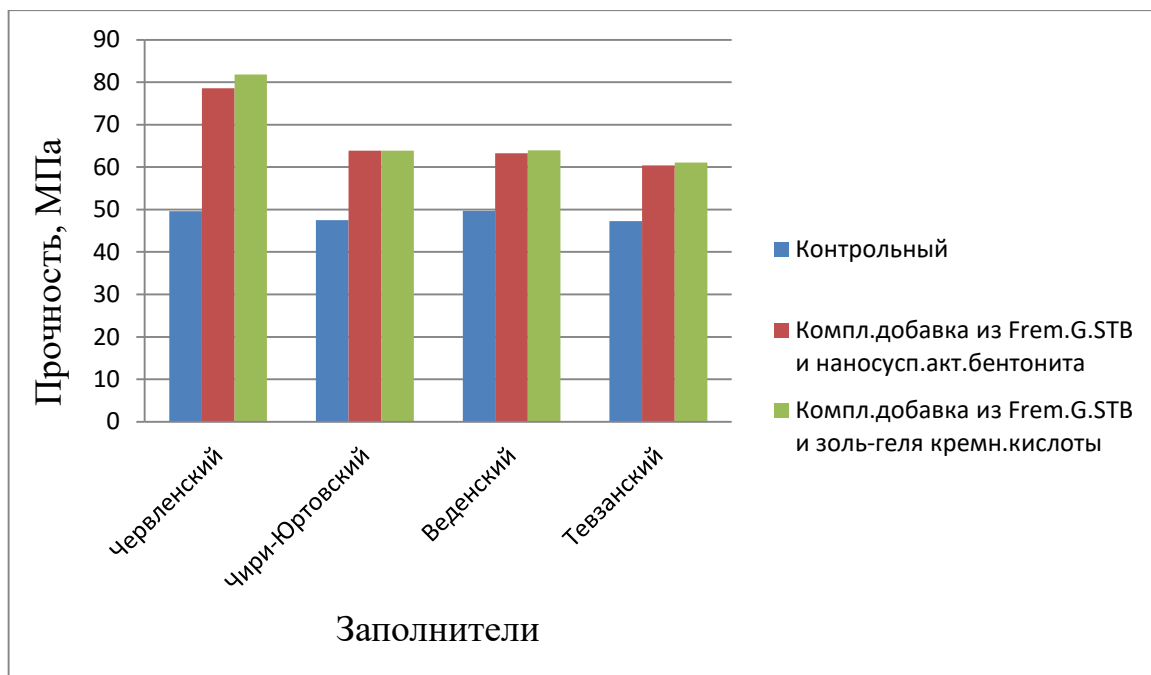


Рис.4.21. Изменение прочности образцов с подвижностью П1 контрольных и с комплексными наноструктурированными добавками через 28 суток твердения в нормальных условиях на основе данных таблицы 4.4

Использование разработанных комплексных наноструктурированных добавок в сочетании с мелкими заполнителями месторождений Чеченской Республики открывает возможность получения высококачественных бетонов с прочностью, превышающей 80 МПа (рис .4.21, таблица 4.4). Максимальную эффективность показали комплексные добавки на основе гиперпластификатора Frem Giper S-TB с наночастицами золь-геля SiO_2 или с наночастицами активированного бентонита местного происхождения (ЧР). Прочность образцов на Червленском заполнителе с комплексной

наноструктурированной добавкой на основе наносuspензии активированного бентонита через 1, 7 и 28 суток твердения составила 19,42, 55,08 и 78,59 МПа соответственно. Более высокие показатели прочности после 28 суток твердения в нормальных условиях на Червленском песке равные 81,83 МПа, показали образцы на комплексной добавке с наночастицами золь-геля кремниевой кислоты. Водопотребность при изготовлении таких образцов по сравнению с контрольным составом на Червленском заполнителе снизилась на 10-12%. Введение данных добавок обеспечивает значительное снижение водоцементного отношения даже в системах с мелкозернистыми заполнителями, обладающими очень низким модулем крупности (таблица 4.5). Таким образом, именно на заполнителе Червленского месторождения данные добавки проявили наибольшую эффективность, обеспечив высокие прочностные показатели.

Аналогичная закономерность в изменении прочности (как на сжатие, так и на изгиб) наблюдалась и для высокоподвижных бетонных смесей на песке Чири-Юртовского месторождения. Изменение водопотребности для смесей П1, аналогично смесям П3, составляет 1–4%. Важно отметить, что высокие прочностные показатели (более 60 МПа) достигаются на малоподвижных смесях с использованием всех вышеперечисленных заполнителей с низким модулем крупности (таблица 4.4).

В случае с использованием в качестве мелкого заполнителя Веденского и Тевзанского песков, также, как и для Чири-Юртовского, водопотребность практически идентична ввиду малых отличий в основных характеристиках между этими песками. В отличие от контрольных составов с подвижностью П1 на Чири-Юртовском песке, водопотребность при введении комплексных наноструктурированных добавок на основе наносuspензии активированного бентонита и комплексной наноструктурированной добавки на основе наночастиц золь-геля кремниевой кислоты ниже почти на 14-12% соответственно. Прочность образцов на таких заполнителях с очень низким модулем крупности находится в пределах 60-63 МПа, в отличие от образцов

контрольных составов, чья прочность составила 47-49 МПа. Необходимо также отметить, что эти пески (Веденский, Чири-Юртовский, Тевзанский) имеют более низкие значения модуля крупности, что привело к сравнительному по отношению к смесям на Червленском песке повышению водопотребности при замешивании цементных растворов на их основе. Поэтому, как и для бетонов с Чири-Юртовским заполнителем, прочность мелкозернистого бетона при введении разных комбинаций добавок на основе Веденского мелкого заполнителя на 4-17 МПа ниже по сравнению с Червленским песком.

Сравнительно более низкими показателями прочности среди представленных заполнителей обладают образцы мелкозернистых бетонов на основе песка Тевзанского месторождения. Отличительной особенностью этого заполнителя является очень низкое значение модуля крупности относительно представленных в данной работе аналогов (характеристики представлены в главе 2). Согласно данным таблицы 4.4, комплексные наноструктурированные добавки обеспечивают наивысшие значения по прочности, как на сжатие, так и на изгиб среди всех исследованных составов. Следует отметить, что, несмотря на высокие прочностные показатели, достигнутые с нанодобавками на местном песке, они остаются ниже значений, полученных на модельной системе с монофракционным песком. Наибольшую прочность среди заполнителей месторождений Чеченской Республики получили образцы бетонов, изготовленные на песке Червленского месторождения. Полученные значения прочности высокопрочных бетонов с комплексными нанодобавками (с применением золь-гель SiO_2 или наносuspension активированного бентонита) превышают 65 МПа. Это подтверждает целесообразность применения данного заполнителя в комбинации с разработанными добавками для производства высокопрочных мелкозернистых бетонов. Необходимо учесть, что Червленский песок имеет более высокий показатель модуля крупности, который по сравнению с другими песками месторождений ЧР более

приближен к стандартному монофракционному. Показатели прочности более 60 МПа получены на всех мелких заполнителях Чеченской Республики при подвижности бетонной смеси П1.

Выводы по главе 4

1. Исследования микроструктуры модифицированных цементных композитов демонстрируют, что применение комплексных наноструктурированных добавок (комбинация гиперпластификатора с наносуспензией бентонита или наночастицами золь-гель кремнезёма) принципиально улучшает микроструктуру цементного камня, что напрямую ведёт к созданию высокопрочных и долговечных материалов. Ключевая причина улучшений — синергетический эффект добавок, позволяющий эффективно снизить водоцементное отношение. Гиперпластификатор эффективно вытесняет воду из смеси, уменьшая количество дефектов (пор и микротрещин), возникающих при её испарении. Одновременно наночастицы, адсорбируясь на поверхности цементных зёрен и в зонах микродефектов, выступают центрами кристаллизации. Это ускоряет гидратацию и способствует образованию большего количества плотных гидратных фаз (низкоосновных гидросиликатов кальция).

2. Введение комплексных добавок (гиперпластификатор + наноконпоненты) приводит к значительному снижению интенсивности дифракционных пиков портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по сравнению с контрольным образцом. Это прямо свидетельствует о более полной и интенсивной гидратации клинкерных минералов, в процессе которой портландит активно потребляется. У модифицированных образцов фиксируется существенный рост интенсивности и чёткости пиков, соответствующих низкоосновным (CSH(B)). Выявлено уменьшение межплоскостных расстояний, объясняемое сближением микрокристаллов, истончением жидких прослоек и, вероятно, дисперсным распределением остаточного портландита внутри плотных C-S-H фаз, а не в виде крупных выделений. Эти данные коррелируют с результатами механических испытаний (прирост прочности на 22–31,4%).

3. Наибольший прирост прочности мелкозернистых бетонов на монофракционном песке на всех сроках твердения обеспечивает совместное применение гиперпластификатора Frem Giper S-TB с наночастицами (золь-гель SiO_2 или активированный бентонит). Максимальная прочность при сжатии (73 МПа через 28 суток) достигнута с комплексом «Frem Giper S-TB + наночастицы золь-геля кремниевой кислоты», что соответствует увеличению на 46% относительно контрольного состава. Прочность при изгибе для лучших составов возрастает на 28–30%. Комплексные добавки демонстрируют выраженный водоредуцирующий эффект, что напрямую коррелирует с ростом плотности и прочности материала. Выявлено значительное повышение ранней прочности (прирост на 250–306% при сжатии).

4. Проведённый анализ микрофотографий излома мелкозернистого бетона на монофракционном песке с подвижностью П1 позволяет сделать следующие выводы о влиянии комплексных наномодификаторов на структуру и характер разрушения материала: 1) В отличие от контрольного образца, где наблюдаются выраженные зазоры и слабое сцепление, в модифицированных бетонах граница раздела фаз становится плотной, с минимальным количеством пор и трещин. Это свидетельствует об образовании прочной адгезионной связи; 2) Ключевым доказательством усиления контакта является изменение характера распространения трещины: в контрольном составе разрушение происходит вдоль границы с заполнителем (адгезионный тип), а в бетонах с комплексными добавками, особенно с составом «Frem Giper S-TB + наночастицы золь-геля SiO_2 », трещина проходит через зерна песка. Механизм улучшения контактной зоны обусловлен синергией двух факторов: 1) Снижение поверхностного натяжения водной фазы под действием добавок улучшает смачивание; 2) Наночастицы выступают центрами кристаллизации, стимулируя образование плотных гидратных новообразований непосредственно на границе с заполнителем, что усиливает адгезию.

5. Проведённые исследования подтвердили высокую практическую эффективность и актуальность использования местных заполнителей Чеченской Республики (ЧР) в комбинации с разработанными комплексными наномодификаторами для создания высокопрочных мелкозернистых бетонов с подвижностью ПЗ. Наилучшие результаты достигнуты при использовании песка Червленского месторождения в сочетании с комплексными добавками «Frem Giper S-TB + наночастицы золь-геля SiO_2 » и «Frem Giper S-TB + наносuspension активированного бентонита». Данные составы позволили получить высокопрочные бетоны с прочностью на сжатие через 28 суток 64,75 МПа и 62,18 МПа соответственно, что превышает контрольные показатели на 34–48%. Выраженный водоредуцирующий эффект комплексных модификаторов проявляется при работе со всеми исследованными местными заполнителями, что является основным фактором повышения плотности и прочности. Наивысшая прочность достигнута на песке Червленского месторождения, обладающем, предположительно, более благоприятным модулем крупности и меньшей водопотребностью. Заполнители других месторождений (Чири-Юртовское, Веденское, Тевзанское) показывают близкие, но несколько более низкие результаты (прочность на 5-8% ниже), что связано с различиями в гранулометрическом составе и удельной поверхности.

6. Проведенные дополнительные исследования бетонов с подвижностью П1 на мелких заполнителях месторождений Чеченской Республики окончательно подтверждают высокую эффективность разработанных комплексных наномодификаторов. Достигнута возможность получения высокопрочных бетонов (прочностью 64 – 82 МПа) на основе исключительно местного сырья ЧР. Это доказывает практическую реализуемость технологии, адаптированной к региональным ресурсам. Максимальная эффективность, как и в предыдущих сериях, подтверждена для комплексных добавок «Frem Giper S-TB + наночастицы золь-геля SiO_2 » и «Frem Giper S-TB + наносuspension активированного бентонита».

Установлено определяющее влияние модуля крупности (водопотребности) местного заполнителя на максимально достижимую прочность. Наивысшие показатели обеспечивает Червленский песок. Заполнители с более низким модулем крупности (Чири-Юртовский, Веденский, Тевзанский) показывают закономерно более низкую прочность (на 4–17 МПа ниже) из-за повышенной водопотребности. Полученные результаты формируют научно-техническую базу для разработки конкретных рекомендаций по импортозамещающему производству строительных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками в регионе.

ГЛАВА 5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ НА КОМПЛЕКСНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ДОБАВКАХ

5.1. Техничко-экономическая эффективность применения мелкозернистых бетонов на комплексных наноструктурированных добавках

Основные затраты при производстве бетонов с высокими показателями прочности, водо- и морозостойкостью связаны с высокой себестоимостью составляющих материалов и необходимостью использования тепло-влажностной обработки. Применение разработанных комплексных наноструктурированных добавок позволяет получать бетоны с повышенными показателями качества в нормальных условиях.

Для сравнения стоимости разработанного состава со стоимостью аналогичных составов мелкозернистых бетонов с показателями подвижности П1 и П3, присутствующих на рынке, была рассчитана его цена (Таблица 5.3-5.7).

Прежде чем приступить к расчету стоимости самих бетонных смесей, произведены расчеты стоимости нанодобавок на основе наночастиц золь-геля кремниевой кислоты и суспензии активированного бентонита ЧР, которые представлены в таблицах 5.1 и 5.2. Стоимость гиперпластификатора Frem Giper S-TV с доставкой из Республики Беларусь в Чеченскую Республику равно 65950 рублей (Стоимость емкости на 1000 литров включена в эту стоимость (10000 руб.)).

Исходя из таблиц 5.1 и 5.2 расчета себестоимости наноструктурированных добавок видно, что из-за малых концентраций компонентов, используемых для их приготовления, стоимость получаемых нанодобавок не сильно высокая, что может иметь высокую актуальность. Добавка из наносуспензии активированного бентонита ЧР в транспортировке

на дальние расстояния не нуждается, что является более конкурентоспособным вариантом для местного строительного рынка ЧР.

Таблица 5.1. Расчет стоимости получения наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, без учета трудозатрат и энергетических ресурсов

Стоимость жидкого стекла, руб.	Стоимость раствора 5% жидкого стекла с учетом воды, т/руб.	Стоимость химически чистой серной кислоты, т/руб.	Стоимость 2н серной кислоты, т/руб.	Стоимость чистого гидроксида натрия, т/руб.	Стоимость 2н гидроксида натрия, в т/руб.
17000	880	26000	4900	30000	4500
Итого стоимость 1 т наночастиц золь-геля кремниевой кислоты, без учета работы и сопутствующих расходов				~1000 руб.	

Таблица 5.2. Расчет стоимости получения наночастиц суспензии активированного бентонита ЧР, без учета трудозатрат и энергетических ресурсов

Стоимость едкого натра, т/руб.	Стоимость 1-молярного гидроксида натрия с учетом воды, т/руб.	Стоимость бентонита очищенного, т/руб.	Стоимость 4-% суспензии активиров.бентонита ЧР вместе с водой, т/руб.
42000	1700	18000	740
Итого стоимость 1т наночастиц суспензии активированного бентонита ЧР, без учета работы и сопутствующих расходов			~800 руб.

Для оценки экономической эффективности применения комплексной наноструктурированной добавки на основе поликарбоксилатного гиперпластификатора и наносуспензии активированного бентонита ЧР либо в комбинации с наночастицами золь-геля кремниевой кислоты в составе бетонных смесей выполнено сравнение материальных затрат на

приготовление 1 м³ бетонных смесей с комплексной добавкой и без неё (Таблица 5.3-5.7).

Таблица 5.3. Расчет цены МЗБ с подвижностью П1 на червленском песке с комплексной наноструктурированной добавкой с использованием наносуспензии активированного бентонита ЧР

Компонент	Расход на 1м ³ , кг	Цена за 1т, руб.	Цена за 1м ³ МЗБ руб.
Чеченцемент ЦЕМ I 42,5Н	642	9500	6099
Песок Червленский	1284	300	385,2
Гиперпластификатор Frem Giper S-TB	3,85	65950	254
Наносуспензия активированного бентонита	4,5	800	3,6
Вода	216	33	7,13
		Итого:	6748,93 руб.

Таблица 5.4. Расчет цены МЗБ с подвижностью П1 на Червленском песке с комплексной наноструктурированной добавкой с использованием наночастиц золь-геля кремниевой кислоты.

Компонент	Расход на 1м ³ , кг	Цена за 1т, руб.	Цена за 1м ³ МЗБ руб.
Чеченцемент ЦЕМ I 42,5Н	642	9500	6099
Песок Червленский	1284	300	385,2
Гиперпластификатор Frem Giper S-TB	3,85	65950	254
Наночастицы золь-геля кремниевой кислоты	2,57	1000	2,57
Вода	212	33	6,99
		Итого:	6747,76 руб.

Таблица 5.5. Расчет цены МЗБ с подвижностью ПЗ на Червленском песке с комплексной наноструктурированной добавкой с использованием наносуспензии активированного бентонита ЧР.

Компонент	Расход на 1м ³ , кг	Цена за 1т, руб.	Цена за 1м ³ МЗБ руб.
Чеченцемент ЦЕМ I 42,5Н	632	9500	6004
Песок Червленский	1264	300	379
Гиперпластификатор Frem Giper S-TB	3,79	65950	249,9
Наносуспензия активированного бентонита	4,42	800	3,54
Вода	220	33	7,26
		Итого:	6643,7 руб.

Таблица 5.6. Расчет цены МЗБ с подвижностью ПЗ на червленском песке ЧР с комплексной наноструктурированной добавкой с использованием наночастиц золь-геля кремниевой кислоты

Компонент	Расход на 1м ³ , кг	Цена за 1т, руб.	Цена за 1м ³ МЗБ руб.
Чеченцемент ЦЕМ I 42,5Н	633	9500	6014
Песок Червленский	1266	300	379,8
Гиперпластификатор Frem Giper S-TB	3,8	65950	250,6
Наночастицы золь-геля кремниевой кислоты	2,53	1000	2,53
Вода	231	33	7,23
		Итого:	6654,16 руб.

Для сравнения стоимости разработанных бетонных смесей с аналогами, представлен состав бетонной смеси на основе мелкого заполнителя Алагирского месторождения (Республика Северная Осетия-Алания) имеющий высокие прочностные свойства (более 60МПа). Песок Алагирский считается высококачественным, используемым для производства

высококачественных композиционных материалов. Стоимость данного заполнителя (1200 руб за тонну) указана без учета доставки (таблица 5.7).

Таблица 5.7. Расчет цены МЗБ с подвижностью П1 на алагирском песке (Республика Северная Осетия-Алания) с использованием цемента Чеченцемент ЦЕМ I 42,5Н

Компонент	Расход на 1м ³ , кг	Цена за 1т, руб.	Цена за 1м ³ МЗБ руб.
Чеченцемент ЦЕМ I 42,5Н	642	9500	6099
Песок Алагирский крупный	1284	1200	1540
Вода	216	33	7,13
		Итого:	7646,13 руб.

Анализ полученных данных показывает, что применение комплексной наноструктурированной добавки на основе поликарбоксилатного гиперпластификатора в комбинации с наночастицами золь-геля кремниевой кислоты или наносуспензией активированного бентонита ЧР, (стоимость 1 м³ ~1000 руб и ~800 руб соответственно) приводит к снижению стоимости бетонной смеси на 11,7 % (898 руб. на 1 м³) при значительном улучшении физико-механических характеристик бетонов по сравнению с бездобавочным составом на заполнителе месторождения ЧР. Таким образом, применение комплексной наноструктурированной добавки на основе поликарбоксилатного гиперпластификатора в комбинации с наночастицами золь-геля кремниевой кислоты или наносуспензией активированного бентонита ЧР, является целесообразным с экономической точки зрения и позволяет значительно улучшить физико-механические и эксплуатационные характеристики бетонов при уменьшении её себестоимости при сохранении высоких показателей прочности и морозостойкости бетона.

5.2 Последовательность технологического процесса производства мелкозернистых бетонов на комплексных наноструктурированных добавках

Для производства высококачественного бетона на основе комплексной наноструктурированной добавки необходимо использовать следующие материалы: портландцемент, мелкий заполнитель Червленского месторождения ЧР, гиперпластификатор и наносуспension активированного бентонита ЧР или наночастицы золь-геля кремниевой кислоты. Последовательность процесса изготовления высококачественной бетонной смеси состоит из следующих переделов:

- прием и хранение портландцемента;
- прием и хранение мелкого заполнителя;
- прием и хранение сухого гиперпластификатора Frem Giper S-TB;
- получение, прием и хранение наночастиц золь-геля кремниевой кислоты или наносуспension активированного бентонита;
- подготовка компонентов для получения нанодобавок (очистка природного бентонита, сушка, перемешивание с 1М раствором NaCl, центрифугирование, разлив и хранение для варианта с наносуспension активированного бентонита), а также получение 5% жидкого стекла, перемешивание с компонентами с подогревом, разлив и хранение для наночастиц золь-геля кремниевой кислоты);
- дозирование компонентов бетонной смеси;
- перемешивание компонентов бетонной смеси.

1) Технологическая схема получения наносуспension активированного бентонита (рис.5.1) заключается в доставке из карьера автомобильным транспортом на завод природного бентонита, где он хранится на складе (п.1) закрытого типа. С помощью минипогрузчика природный бентонит грузится в емкость с чистой водой, перемешивается (разводится до состояния суспензии), после чего происходит разлив в специальные сосуды с последующей сушкой в сушильной камере при температуре 100 °С. Очищенный от примесей и

высушенный бентонит перемешивается в 1М растворе NaCl и переливается в центрифугу, которая отделяет нанодисперсную часть от более крупных размеров частиц. После этого, наносuspension активированного бентонита переливается в емкости для дальнейшего хранения и использования на производстве.

2) Технологическая схема получения наночастиц золь-геля кремниевой кислоты (рис.5.2) заключается в доставке автомобильным транспортом на предприятие раствора жидкого стекла, 2н серной кислоты и 2н гидроксида натрия. Раствор из обыкновенного жидкого стекла переливается в специальную емкость с чистой водопроводной водой и перемешиванием готовится 5% раствор жидкого стекла. Далее он переливается в подогреваемую емкость с автоматическим перемешиванием и после чего вводится определенная концентрация 2н серная кислота с контролированием и до установления $pH=4$. Затем, подогревом данной емкости до $50^{\circ}C$, контролированием pH вводится раствор 2н гидроксида натрия до установления $pH=8$. При этом появляется легкая опалесценция, что указывает на возникновения наночастиц. Полученный таким образом раствор из наночастиц золь-геля кремниевой кислоты переливается в специальные емкости для хранения и дальнейшего использования на производстве строительных материалов.

3) Технологическая схема изготовления бетонной смеси (рис.5.3) заключается в доставке автомобильным транспортом на предприятие портландцемента и его хранением, размещением в подсоединенных трубчатыми элементами с краниками для автоматического регулирования и подачи специальных компонентов: емкостей воды, нанодобавки и гиперпластификатора. Доставкой и хранением мелкого заполнителя с последующей его транспортировкой конвейером в бетоносмеситель. При приготовлении бетонной смеси в первую очередь в специальной емкости (1) после набора необходимого количества воды затворения, в нее вводятся нанодобавка (наночастицы золь-геля кремниевой кислоты или наносuspension

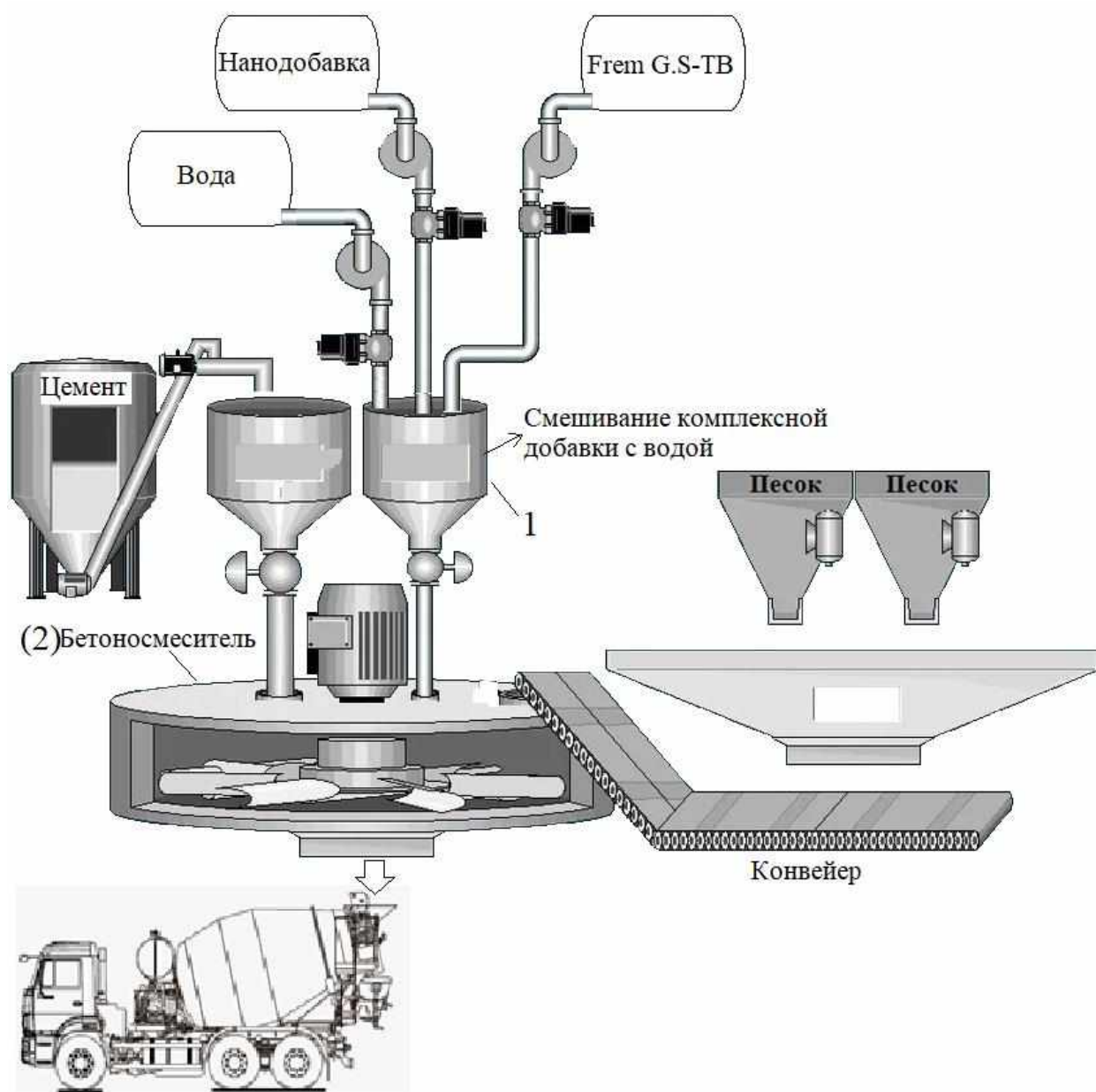


Рисунок 5.3. Технологическая схема производства бетонной смеси использованием комплексной наноструктурированной добавки

активированного бентонита ЧР) и гиперпластификатор Frem Giper S-TB в соответствии с рецептурой изготовления мелкозернистого бетона. После чего готовая и модифицированная комплексной добавкой вода затворения подается в бетоносмеситель (2). Затем в бетоносмеситель (2) подается портландцемент. После перемешивания и достижения нормальной консистенции в данный цементный раствор через конвейер подается песок и

также перемешивается. Полученная бетонная смесь готова к применению на производстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология получения наночастиц золь-геля кремниевой кислоты и наночастиц активированного бентонита на основе минерального сырья Чеченской Республики. Предложенные модификаторы на основе гиперпластификатора Frem Giper S-TB и нанодобавок обеспечивают синергетический эффект, ключевыми механизмами которого являются значительное снижение поверхностного натяжения воды затворения (вплоть до 31,4 мН/м), мощное диспергирующее и водоредуцирующее действие, а также уплотнение микроструктуры за счёт образования дополнительных центров кристаллизации, что в совокупности привело к созданию высокопрочных бетонов (до 73–82 МПа) на основе местных заполнителей при сокращении водоцементного отношения и существенном повышении как ранней, так и проектной прочности.

2. Исследовано влияние пластифицирующих добавок в отдельности и в комплексе с разработанными наночастицами на поверхностное натяжение воды затворения. Определены оптимальные концентрации компонентов комплексной добавки, препятствующие агрегации частиц и разуплотнению структуры. Максимальный синергетический эффект и наиболее низкое поверхностное натяжение воды затворения цементного теста (31,4 мН/м) достигаются при дозировке гиперпластификатора Frem Giper S-TB в 6% в сочетании с 6,5% наночастиц золь-геля SiO_2 . Для систем с бентонитовой наносuspension оптимальной является концентрация ~1,52% наномодификатора с 6% гиперпластификатора. Установлено, что оптимальная дозировка пластификатора лежит ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), так как её превышение приводит к переходу вещества в объём плёнки, образованию мицелл в межзерновом пространстве и ростом расклинивающего давления, вызывающего разуплотнение системы.

3. Определена рациональная концентрация гиперпластификатора (0,6%) для цементного теста, способствующего оптимальной

диспергируемости частиц и высокому уплотнению структуры цементного камня. Доказано, что гиперпластификатор Frem Giper S-TB оказывает комплексное влияние на дисперсность, упаковку и гидратационную активность цементного порошка, обеспечивая значительное снижение поверхностного натяжения воды, что способствует глубокому проникновению жидкости в поры и микротрещины частиц, вызывая их эффективную дезагрегацию, уменьшая средний размер частиц в суспензии (41%) и рост удельной поверхности на (59%).

4. Оптимизированы составы комплексных наноструктурированных добавок по их влиянию на реологию и кинетику твердения цементного камня, а также его структурные и поверхностные свойства. Установлено, что при оптимальной концентрации добавки достигается максимальное уплотнение системы (уменьшение объёма осадка на 38%). Изучение гидратационной активности выявило, что гиперпластификатор, с одной стороны, умеренно замедляет схватывание, а, с другой, в оптимальной дозировке, в составе комплексных добавок способствует более полной гидратации, о чём свидетельствует снижение содержания портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и рост доли плотных низкоосновных гидросиликатов кальция (C-S-H) в микроструктуре камня.

5. Определено влияние разработанных составов комплексных нанодобавок на физико-механические свойства мелкозернистых бетонов на мелких заполнителях, в том числе месторождений ЧР. Применение оптимизированных составов (0,6% Frem Giper S-TB с 0,7% наночастиц золь-геля SiO_2 или 0,4% активированного наносуспензии бентонита) обеспечивает достижение высоких показателей прочности при сжатии: 64–82 МПа при подвижности П1, и 57–65 МПа при подвижности П3 и увеличение прочности при изгибе на 28–30% через 28 суток. Прочность образцов при подвижности П1 на сжатие выше контрольных на 29–65%, при подвижности П3 на 34–48%. Кинетика набора прочности характеризуется резким ростом в ранние сроки,

что обеспечивается увеличением доли низкоосновных гидросиликатов кальция.

6. Разработаны оптимальные рецептуры высокопрочных мелкозернистых бетонов на некондиционных мелких заполнителях месторождений ЧР с использованием разработанных комплексных нанодобавок, а также предложена технологическая схема для их выпуска.

7. Установлена технико-экономическая эффективность применения комплексных нанодобавок в производстве высокопрочных мелкозернистых бетонов на основе мелких местных песков, себестоимость бетонной смеси уменьшилась на 11,7%, что составила экономию 898 руб на 1м^3 .

СПИСОК ЛИТЕАТУРЫ

1. Mann S. Nanotechnology and Construction // Nanoforum.org. European Nanotechnology Gateway. 2006.
2. Wegner T., Winandy J., Ritter M. Nanotechnology Opportunities in Residential and Non-Residential Construction // Proceeding of International Symposium on Nanotechnology in Construction. Bilbao: Spain, 2005.
3. Королев Е.В. Проблемы и Перспективы Нанотехнологии в строительстве // Известия КазГАСУ. Строительные материалы и изделия., 2010, С. 200–208.
4. Лотов В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // Строительные материалы. 2006. № 8. С. 5–7.
5. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. Модифицирование строительных материалов нанокремнеземными трубками и фуллеренами // Строительные материалы. 2006. № 8. С. 1–4.
6. Фиговский О.Л., Пономарев А.Н., Бейлин Д.А. и др. Использование нанотехнологических принципов при создании новых строительных материалов / Исследование и инновационные разработки РААСН: сб. статей к общему собранию РААСН. М. 2010. С. 244–252.
7. Figovsky O. Active Fillers for Composite Materials: Interaction with Penetrated Media // Encyclopedia of surface and colloid science edited by P. Somasundaran. N.Y. 2006. Vol. 1. P. 94–96.
8. Usherenko S., Figovsky O. Superdeep Penetration as the New Physical Tool for Creation of Composite Materials / Advanced Materials Research. 2008. Vol. 47–50. P. 395–402.
9. Figovsky O., Beilin D., Blank N. Advanced Environment Friendly Nanotechnologies/ Silicon Versus Carbon. Springer Science+Business Media. B.V. 2009. P.19–29.
10. Figovsky O. Materials Nanotechnology: Risks and Benefits. Proceedings of EuroNanoForum. Prague, Czech Republic. 2009. P.175–176.

11. Баженов Ю.М., Фаликман В.Р., Бурьянов Б.И. Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов // Наносистемы в строительстве и производстве строительных материалов: Сб. докладов участников круглого стола. — М.: МГСУ, 2007. — С. 115–124.
12. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. —М, 1990. С. 132.
13. Ваучский М.Н. Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной кристаллогидратной структуры гидратированных минеральных вяжущих. Вестник гражданских инженеров. №2, 2005, с.44–47.
14. Пономарев А.Н., Ваучский М.Н., Никитин В.А., Прокофьев В.К., Шнитковский А.Ф., Заренков И.Д., Добрица Ю.В. Композиция для получения строительных материалов. Патент РФ № 2233254, приоритет от 26.10.2000.
15. Пономарев А.Н. Перспективные конструкционные материалы и технологии, создаваемые с применением нанодисперсных фуллероидных систем // Вопросы материаловедения, т 26, №2, 2001. С. 65.
16. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez V. How Nanotechnology Can Change the Concrete World. Part 2 / American Ceramic Society Bulletin. 2005. –Vol.84, №11. P.16–19.
17. Епифановский И.С., Пономарев А.Н., Донской А.А., Каширин С.В. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов // Перспективные материалы, №2, 2006. С. 15–18.
18. Пономарев А.Н. Нанобетон – концепция и проблемы // Строительные материалы. 2007. № 7. С. 2–4.
19. Danilov O.B., Belousova I.M., Belousov V.P., Mak A.A., Grenishin A.S., Kiselev V.M., Krysko A.V., Muraveva T.D., Ponomarev A.N., Sosnov E.N. «Fullerene-oxygen-iodine laser (FOIL). Physical principles» - Proceedings of SPIE, V. 5479, 2004, p.29-34

20. Пономарев А.Н., Белоглазов А.П. Нанокompозитная арматура. Заявка РФ на полезную модель № 2009120764/22(028683), решение ФИПС о выдаче патента от 06.08.2009.

21. Юдович М.Е., Пономарев А.Н., Гареев С.И. Поверхностно-активные свойства наномодифицированных пластификаторов // Строительные материалы, №3, 2008. С. 2-3.

22. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологий / Инженерно-строительный журнал. — 2009. — № 6 (8). — С. 25–33.

23. Шитов Д.Ю. Разработка наномодифицированных полиолефинов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева". 2015.

24. Figovsky O., Beilin D. Building Materials Based on Advanced Polymer Matrix // J. Scientific Israel– Technological Advantages. 2008. Vol. 10. № 3, 4. P. 1–119.

25. Королёв Е.В., Гришина А.Н. Технология синтеза и свойства наноразмерных гидросиликатов бария для модифицирования минеральных композиционных материалов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2014. № 3 (182). С. 28-31.

26. Шабанова Г.Н. Исследование механизма твердения и продуктов гидратации барийсодержащих цементов//Вопросы химии и химической технологии, 2003, № 1, с. 51-56.

27. Гришина А.Н., Королёв Е.В., Сатюков А.Б. Синтез и исследование устойчивости золь гидросиликатов бария//Строительные материалы № 9. -2013, с. 91-93.

28. Потапов В.В., Шитиков Е.С., Трутнев Н.С., Горбач В.А., Портнягин Н.Н. Влияние наночастиц кремнезема на прочностные

характеристики цементных образцов. Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 1. С. 135-145.

29. Панамарчук В.В. Патент RU № 2515345. Способ приготовления наномодифицированного цемента и устройство для его осуществления.

30. Паскачев А.Б., Ржевская Т.Г., Стельмах С.А., Щербань Е.М., Маилян Л.Д., Маилян А.Л. Прочность бетонов с улучшенной структурой и свойствами с использованием высокопрочного гранитного щебня и модификацией микрокремнезема / Вестник евразийской науки. 2023. Т. 15. № 5.

31. Русинов И.А. Комплексная модификация мелкозернистого бетона дисперсиями углеродных наноматериалов и хризотилowych нановолокон: влияние на прочностные характеристики и структуру. В сборнике: Управление персоналом: реалии настоящего и возможности будущего. Сборник материалов IV Международной научно-практической конференции. Донецк, 2025. С. 604-607.

32. Матвеева Е.Г. Повышение эффективности бетона добавкой нанодисперсного кремнезема: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.05 / Матвеева Елена Геннадьевна; Белгород, 2011.

33. Флорес-Вивиан И., Прадото Р., Моини М., Кожухова М.И., Потапов В.В., Соболев К.Г. Влияние SiO₂- наночастиц на свойства цементных материалов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. № 11. С. 6–16.

34. Курочка П.Н., Гаврилов А.В. Экспериментально-теоретические предпосылки повышения прочности цементного камня тонкодисперсными минеральными добавками и добавкой, содержащей фуллерены // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. 2013. № 1(49). С. 97-102.

35. Ластовка А.В., Данченко Т.В., Петухова И.Я., Поляков И.А. / Нанотехнологии в области производства бетона / Известия вузов.

Инвестиции. Строительство. Недвижимость. — 2022. — Т. 12, № 3 (42). — С. 338–349.

36. Mukharjee B. Influence of nano-silica on the properties of recycled aggregate concrete / B. Mukharjee, S. Barai // Construction and Building Materials. — 2014. — Vol. 55. — P. 29–37. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.003.

37. Черных В.Ф., Маштаков А.Ф., Удодов С.А. Комплексная добавка для бетонной смеси / Патент на изобретение RU 2649702 C1, 04.04.2018. Заявка № 2017116408 от 10.05.2017.

38. Sharbaf M.R. An Investigation on the Effects of Al₂O₃ Nano-particles on Durability and Mechanical Properties of High Performance Concrete / M. R. Sharbaf // – 2017. – URL: <https://www.researchgate.net/publication/312176464>

39. Курочка П.Н., Гаврилов А.В. Бетоны на комплексном вяжущем и мелком песке. Инженерный вестник Дона. 2013. Т. 24. № 1 (24). С. 76.

40. Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д., Рыжов Д.И. Наномодифицированные добавки в бетоны для транспортного строительства. Транспорт Российской Федерации. 2014. № 5 (54). С. 26-30.

41. Летенко Д. Г. Фуллеренол-d. Некоторые свойства и возможное техническое использование / Д. Г. Летенко, В. А. Никитин, А. Р. Бирюков, К. Н. Семенов, Ю. В. Пухаренко, Н. А. Чарыков // Вестн. гражданских инженеров. 2010. № 4 (25). С. 120–130.

42. Пухаренко Ю.В. Модифицирование цементных композитов смешанным наноуглеродным материалом фуллероидного типа / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В.А. Никитин, Д.Г. Летенко, В. Д. Староверов // Технология бетонов. 2013. № 12 (89). С.13–15.

43. Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня: автореф. дис. канд. техн. наук (05.23.05). СПб.: СПбГАСУ, 2009.

44. Лхасаранов С.А., Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Хмелев А.Б. Исследование влияния углеродных наноматериалов на изменение структуры

и фазового состава цемента и бетона. Вестник Бурятского государственного университета химия. Физика. 2017. Вып. 2–3, С. 24-29.

45. Золотарёв А.А., Чарыков Н.А., Семёнов К.Н., Намазбаев В.И., Летенко Д.Г., Никитин В.А., Пухаренко Ю.В., Скачков С.В., Лушин А.И. Бетон, наноструктурированный водорастворимыми фуллеренолами / Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. 2011. № 3. С. 72-79.

46. Алаторцев У.В. Конструкционные сталефибробетоны, модифицированные комплексными углеродными микро- и наноразмерными добавками. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Волгоград 2011. 151 с.

47. Хузин А.Ф. Кинетика тепловыделения при гидратации цемента, модифицированного комплексной наномодифицированной добавкой. Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2016. № 1 (35). С. 216-220.

48. Хузин А.Ф. Цементные композиты с добавками многослойных углеродных нанотрубок. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Казань 2014. 169 с.

49. Пименов А.И., Ибрагимов Р.А., Изотов В.С. Физико-механические свойства цементных композитов, модифицированных нанодобавкой. Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 1. С. 128-130.

50. Collins, F. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures / F. Collins, J. Lambert, W. H. Duan // Cement and Concrete Composites. – 2012. –vol. 34, №2. – p.201-207

51. Makar, J.M. The effect of SWCNT and other nanomaterials on cement hydration and reinforcement / J.M. Makar, K. Gopalarishnan, et al., eds. // Nanotechnology in civil infrastructure: a paradigm shift. – 2011. – p. 103-130.

52. Фиговский О.Л., Бейлин Д.А., Пономарев А.Н. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах / Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2012. Т. 4. № 3. С. 6-21.

53. Низина, Т.А. Результаты экспериментальных исследований цементных композитов, модифицированных водорастворимыми аддуктами нанокластеров углерода / Т.А. Низина, А.Н. Пономарев, С.Н. Кочетков, А.А. Козеев // Вестник Волжского регионального отделения РААСН. Вып. 14 - Нижний Новгород: ННГАСУ, 2011. – С.117 – 120.

54. Низина Т. А., Кочетков С. Н., Пономарев А. Н., Козеев А. А. Оценка эффективности влияния наномодификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов в зависимости от вида пластифицирующих добавок // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

55. Горев Д.С. Получение нанокремнезема на основе гидротермальных растворов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. — 186 с.

56. Потапов В.В., Ефименко Ю.В., Карабцов А.А., Горев Д.С. Механизм повышения прочности бетона вводом гидротермального нанокремнезема. Вестник инженерной школы ДВФУ. 2017. № 3(32) С.32-46.

57. Закуражнов М.С., Артамонова О.В., Шмитько Е.И. Эффективное модифицирование систем твердения цементного камня, с использованием активированного микрокремнезема. Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 12-1. С. 43-52.

58. Горев Д.С., Потапов В.В., Горева Т.С. Нанокремнезем на основе гидротермальных растворов: характеристики, результаты повышения прочности мелкозернистого бетона. Современные наукоемкие технологии. 2018. № 8. С. 54-58.

59. Потапов В.В., Грушевская Е.Н., Леонович С.Н. Модифицирование гидротермальным нанокремнеземом материалов на основе цемента // Строительные материалы. 2017. № 7. С. 4–9.
60. Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Артамонова О.В. Управление реологическими и конструкционными свойствами цементного камня при наномодифицировании // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2016. Т. 8. № 6. С. 87–101.
61. Горбунов С.П., Зинов И.А. Высокопрочный бетон с добавкой микрокремнезема// Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1990, №9. – С. 55-58.
62. Шведова М.А., Артамонова О.В., Останкова И.В. Эффективность модифицирования цементных систем нанодобавкой на основе SiO_2 и суперпластификатора. Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2021. № 3 (48). С. 83-93.
63. Калашников В.И. Расчет составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов / В.И.Калашников // Строительные материалы. 2008. -№10. -С.4-6.
64. Калашников В.И., Тараканов О.В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения / Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 62–67.
65. Баженов Ю.М. Технология бетона: Учеб.пособие -М.: Высш. шк. 1987.-415 с.
66. Каприелов С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов. Бетон и железобетон. 1995;(4):16-20.
67. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. -М.: Химия, 1980. -320 с.
68. Еленова А.А. Разработка комплексной добавки для ускоренного твердения цементного камня: диссертация кандидата технических наук : Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. - Москва, 2017. - 164 с.

69. Миненко Е.Ю. Усадка и усадочная трещиностойкость высокопрочных бетонов с органоминеральными модификаторами: Дис. канд. техн. наук. Пенза, 2004. 157 с.
70. Баженов Ю.М. Технология бетона, 2002, 253 с.
71. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства): Учебник для вузов. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Стройиздат, 1986. — 464 с.
72. Полонина Е.Н., Леонович С.Н. Конструкционный бетон с комплексной добавкой гидротермального нанокремнезема и углеродных нанотрубок. Москва, ИНФРА-М, 2023. – 242 с.
73. Артамонова О.В., Кукина О.Б. Исследование кинетики набора прочности модифицированного цементного камня. Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. № 2 (9), С.83-93.
74. Грим Р.Э. Минералогия и практическое применение глины. М.: Мир, 1967. 264 с.
75. Дадашев Р.Х., Межидов В.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. О природе особенностей изотерм поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов. Известия РАН. Серия физическая, 2014, том 78, No 4, с. 433–435.
76. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1990. – 463 с.
77. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Сибгатуллин И.Р. Текучесть порошков композиционных цементов (ТМЦ И ЦНВ) и их минеральных компонентов. Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 4 (22). С. 356-361.
78. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы и материалы. –М.: Стройиздат, 1972. -240 с.

79. Хохряков О.В. Композиционные цементы низкой водопотребности и строительные материалы на их основе: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 2.1.5 – Казань, 2022. – 44 с.
80. Шевченко Т.В., Новикова Я.А., Санников Ю.Н., Бердова К.А. Способ изменения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ. Фундаментальные исследования. 2015. № 2-26. С. 5787-5790.
81. Семешко О.Я., Скалозубова Н.С., Сарибекова Ю.Г. Исследование поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ при создании композиций для промывки хлопчатобумажного трикотажа. Вестник Херсонского национального технического университета. 2018. № 1 (64). С. 140-146.
82. Абрамзона А.А., Гаевого Г.М. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1979. – 379 с.
83. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
84. Неязова Е. В., Заводовский А. Г. Исследование поверхностного натяжения на границе водного раствора ПАВ и нефти. Сборник статей по материалам VII Всероссийской конференции молодых ученых «Наука и инновации XXI века», г. Сургут, 2021 г. с. 49-51.
85. Янгиров Ф.Н., Яхин А.Р. Дихтярь Т.Д., Логинова М.Е., Чудновская А.В., Шмагель М.А. Исследование поверхностно-активных веществ, применяемых при бурении скважин. Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2018. № 1 (111). С. 61-68.
86. Амиян В.А., Васильева Н.П. Вскрытие и освоение нефтегазовых пластов. М.: Недра, 1972. 336 с.
87. Бабалян Г.А., Кравченко И.И., Мархасин И.А., Русаков Г.В. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 283 с.
88. Лядинская В.В. Дилатационная поверхностная реология растворов смеси полиэлектролитов и ПАВ: дисертация на соискание

уч.степени кандидата химических наук: 02.00.11 / Санкт-Петербург, 2017. — 134 с.

89. Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. Dynamics of adsorption of polyallylamine hydrochloride/sodium dodecyl sulphate at water/air and water/hexane interfaces //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – Vol.391. –P.112-118.

90. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

91. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. - М.: Наука, 1986. - 206 с.

92. Гордеева В.Ю. Теоретическое исследование влияния термо- и концентрационно-капиллярных эффектов на динамику тонкого слоя испаряющейся полярной жидкости. Диссерт. на соиск. уч. степ. канд.ф-м. наук. 2014. 154 с.

93. Вережников, В. Н. Избранные главы коллоидной химии: учебное пособие для вузов / В. Н. Вережников; Воронежский государственный университет. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр ВГУ, 2011. – 186 с.

94. Langevin D. Polyelectrolyte and surfactant mixed solutions. Behavior at surfaces and in thin films // Advances in Colloid and Interface Science. – 2001. –Vol.89-90.

95. Taylor D.J.F., Thomas R.K., Penfold J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface // Adv. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 132, № 2. P. 69–110.

96. Семёнов, И.А., Ульянов Б.А. Оценка коэффициентов активности растворов ацетон-вода и метанол-вода по данным о поверхностном натяжении // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 53.

97. Лядинская В.В. Дилатационная поверхностная реология растворов смеси полиэлектролитов и ПАВ: автореферат дис. ... кандидата химических наук: 02.00.11 / С.-Петерб. гос. ун-т]. — Санкт-Петербург, 2017. — 18 с.
98. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. — Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1967. — 388 с.
99. Шебзухова М.А. Шебзухов А.А. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение жидких нанокapель сферической формы / Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2012. — Т. 76, № 13. — С. 44–49.
100. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения. Успехи физич наук. 1972, т. 108, вып.1, с. 3-42.
101. Rebinder P.A., Shchukin E.D. Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure / Progr. Surf.Sci.1972. V. 3. №2. P.97–188.
102. Малкин А.И. Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера. Коллоидный журнал, 2012, том 74, No 2, с. 239–256.
103. Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Кузнецов К.В., Галяметдинов Ю.Г. / Совместное диспергирование фуллеренов c60 и углеродных нанотрубок в водных растворах ПАВ для введения в полимерные материалы. Вестник технологического университета. 2015. Т.18, No8, 55-57с.
104. Bergin, S.D. New solvents for Nanotubes: Approaching the dispersibility of surfactants / S.D. Bergin, Z. Sun, P. Streich, J.Hamilton, J.N. Coleman // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V.114. – P. 231–237.
105. Blanch, A. J. Optimizing surfactant concentrations for dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution / A.J. Blanch, C.E. Lenehan, J.S. Quinton // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V.114. – P.9805–9811.
106. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы. СПб.: Профессия, 2009. 560с.

107. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Общая химическая технология полимеров: учебное пособие / Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. - 208с.
108. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С. Межидов В.Х. Элимханов Д.З. Особенности изотерм поверхностного натяжения водных суспензий природных бентонитов // Вестник Академии наук Чеченской Республики, № 3 (20), 2013, с.5-10.
109. Шантарин В.Д., Войтенко В.С. Физико-химия дисперсных систем. м.: «Недра», 1990. 315 с.
110. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов / Д. А. Фридрихсберг. – 4-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Лань, 2010. – 416 с.
111. Алчагиров Б.Б., Хибиев А.Х. Изучение поверхностного натяжения ртути в области отрицательных температур. Краткий обзор // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2023. № 1. С. 228-237.
112. Русанов А.И., Кротов В.В., Некрасов А.Г. О модуле поперечной упругости тонких пенных пленок. Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 3. С. 383-387.
113. Абдуллаев А.М., Межидов В.Х. Адгезия гипса на клинкере в процессе их размола. Известия высших учебных заведений. Строительство. 2016. № 9 (693). С. 50-59.
114. Лукутцова Н.П., Матвеева Е.Г. Наномодифицированный мелкозернистый бетон / Вестник МГСУ.-2009.-спецвыпуск №3.-с. 84-102.
115. Баженов Ю.М., Лукутцова Н.П., Матвеева Е.Г. Исследование наномодифицированного мелкозернистого бетона / Вестник МГСУ. 2010/2. С.215-218.
116. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р. Строительные наноматериалы: тенденции развития и перспективы // Научный Вестник

Воронежского гос. архитектурно-строительного ун-та. – 2013. – №1. – С. 13–23.

117. Пономарев А.Н., Никитин В.А., Рыбалко В.В. Исследование многослойных полиэдрических наночастиц фуллероидного типа – астраленов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – №5. – С. 44–47.

118. Яковлев Г.И., Грахов В.П., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В., Саидова З.С., Никитина С.В., Бегунова Е.В., Эльрефаи А.Э.М.М. Влияние дисперсий технического углерода на свойства мелкозернистого бетона. Строительные материалы. 2018. № 8. С. 89-92.

119. Перфилов В.А., Алаторцева У.В., Дмитрук М.И. и др. Применение модифицирующих нанодобавок для повышения прочности фибробетонов // Известия вузов. Строительство. – 2009. – №8. – С. 17–20.

120. Базаров Б.Г., Норжинбадам С., Санжаасурен Р., Доржиева С.Г., Урханова Л.А. Пластифицирующие добавки в бетон на основе промышленных отходов. Вестник ВСГУТУ. 2012. № 1 (36). С. 27.

121. Жданок С.А., Полонина Е.Н., Леонович С.Н., Хрусталеv Б.М., Коледа Е.А. Повышение прочности бетона пластифицирующей добавкой на основе наноструктурированного углерода // Строительные материалы. 2018. № 6. С. 67–72.

122. Шейда О.Ю., Батяновский Э.И. О производственной апробации новой химической добавки, содержащей углеродный наноматериал // Современные проблемы внедрения европейских стандартов в области строительства: материалы науч.-метод. конф., 27–28 мая 2014. В 2 ч. Ч. 2. Минск: БНТУ, 2015. С. 7–19.

123. Полонина, Е. Н. Физико-механические характеристики нанобетона / Е. Н. Полонина, С. Н. Леонович, Е. А. Коледа // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2018. – №4 (37). –С.100–111.

124. Батяновский Э.И. Эффективность и проблемы энергосберегающих технологий цементного бетона / Э. И. Батяновский, Е. И. Иванова, Р. Ф. Осос // Строительная наука и техника. 2006. № 3. С. 7–17.
125. Марко, О. Ю. Кинетика твердения бетона с наноуглеродной добавкой УКД-1 в варианте беспрогревной технологии / О. Ю. Марко, Э. И. Батяновский // Наука и техника. 2016. Т. 15, № 4. С. 271–280
126. Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Лхасаранов С.А., Хмелев А.Б., Урханова А.А. Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами, полученными из угольного кека // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 19–25.
127. Шейда О. Ю., Батяновский Э. И. Влияние комплексной химической добавки, содержащей структурированный углеродный наноматериал, на свойства цемента. Наука и техника, № 2, 2015.
128. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А. Применение нанодисперсного шунгита в качестве эффективной добавки для бетонов // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сб. ст. междунар. конф. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2011. – С. 76–79.
129. Лукутцова Н.П. Особенности структурообразования цементного камня с углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавкой / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, Е.Г. Карпиков // Строительные материалы. - 2011. - № 9. - С. 66–67.
130. Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И., Староверов В.Д. Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12. Вып. 7 (106). С. 718–723.
131. Li G.Y. [et al.]. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surfacetreated multi-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2005. – N43. – P. 1239–1245.

132. Ferro, G., Tulliani, J.-M., Musso, S. Carbon nanotubes cement composites. Convegno Nazionale IGF XXI, Cassino (FR), Italia, 13-15 Giugno 2011, 49–59.

133. Urkhanova L.A., Buyantuev S.L., Lkhasaranov S.A. About the influence of carbon nanomaterials on the properties of cement and concrete / [et al.] // *Nanotechnologies in Construction*. – 2016. – Vol. 8, no. 5. – P. 16–41.

134. Хмелёв А.Б. Бетоны с модифицирующими добавками, полученными в электродуговой плазме. Диссертация на соискание ученой степени кандидата техн. наук. – Улан-Удэ, 2016. – 165с.

135. Пыкин А.А. Высокоэффективный мелкозернистый бетон с добавкой углерод-кремнеземистого наномодификатора: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Белгород, 2012. – 24 с.

136. Урханова, Л. А., Буянтуев, С. Л., Лхасаранов, С. А., Кузнецова, А. Ю. Использование фуллеренсодержащей добавки для улучшения свойств цемента и бетона. - *Строительные материалы*, 2016, № 1-2. - С. 32-37.

137. Буянтуев С.Л., Зонхоев Г.Б., Шишулькин С.Ю., Старинский И.В. и др. Направления инновационной деятельности научно-исследовательской лаборатории "Плазменные и энергетические технологии" ВСГУТУ. В сборнике: *Инновационные технологии в науке и образовании. Материалы 4-й международной научно-практической конференции*. 2015. С. 105-116.

138. Рябчиков П.В. Сравнительная оценка различных технологических приемов введения добавок углеродных наноматериалов в бетоны и бетонные смеси / П. В. Рябчиков, В. Д. Якимович, С. Н. Ковшар // *Проблемы современного бетона и железобетона: сб. науч. тр. / Ин-т БелНИИС; редкол.: О. Н. Лешкевич [и др.]*. – Минск, 2019. – Вып. 11. – С. 219–233.

139. Бурмистров И.Н. Физико-механические свойства композитных бетонов, модифицированных углеродными нанотрубками / И. Н. Бурмистров, И. А. Ильиных, И. Н. Мазов, Д. В. Кузнецов, Т. И. Юдинцева, К. В. Кусков // *Современные проблемы науки и образования*. – 2013. – № 5. – С. 80.

140. Муртазаев С.-А.Ю., Сайдумов М.С., Саламанова М.Ш., Гацаев З.Ш. / Перспективы использования бентонитовых глин в составах бетонных композитов. Вестник ГГНТУ. Технические науки, том XVI, № 4 (22), 2020. С.70-76. DOI: 10.34708/GSTOU.2020.49.91.010

141. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш. Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы // Приволжский научный журнал. 2018. №2 (Т. 46). С. 65-70.

142. Murtazayev S-A.Yu., Salamanova M.Sh., Mintsaeв M.Sh., Bisultanov R.G. Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging (Мелкозернистые бетоны на основе вяжущих щелочной активации) Proceedings of the International Symposium “Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research” dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol. 1. P. 500-503.

143. Bataev D.K-S., Murtazayev S-A. Yu., Salamanova M.Sh., Viskhanov S.S. Utilization of Cement Kiln Dust in Production of Alkali-Activated Clinker-Free Binders (Использование цементной пыли в производстве бесклинкерных вяжущих щелочной активации) / Proceedings of the International Symposium “Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research” dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol. 1. P. 457 460.

144. Грим, Р. Е. Минералогия глин: перевод с английского / Р. Е. Грим; под редакцией В. А. Франк-Каменецкого. – Москва: Изд-во иностранной литературы, 1959. – 452 с.

145. Белоусов П.Е., Крупская В.В. (2019). Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья. Георесурсы, 21(3), с. 79-90. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>

146. Белоусов П. Е., Покидько Б. В., Закусин С. В., Крупская В. В. Количественные методы определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах // Георесурсы. — 2020. — Т. 22. — № 3. — С. 38–47.

147. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / АН УССР, Ин-т коллоид. химии и химии воды им. А.В. Думанского. — Киев : Наукова думка, 1988. — 246, [1] с. ил.; 22. — ISBN 5-12-000225-0.

148. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш., Гацаев З.Ш. Влияние активированного бентонита на свойства щелочных вяжущих материалов // Строительные материалы. 2023. № 8. С. 18–24. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-816-8-18-24>.

149. Саламанова М.Ш., Гацаев З.Ш., Сызранцев В.В. Исследование свойств щелочных вяжущих материалов с добавкой тонкодисперсного бентонита // Вестник МГСУ. 2022. Т. 17. Вып. 8. С. 1017–1026. DOI:10.22227/1997-0935.2022.8.1017-1026.

150. Химич, Т. С. Модифицированная добавка бентонитовой глины для штукатурных растворов на основе портландцемента: автореф. дисерт. канд. техн. наук: 05.23.05 / Т. С. Химич. — Челябинск, 2007. 21 с.

151. Замчалин М.Н. Исследование влияния добавки бентонита на свойства раствора на основе композиционного цемента / М. Н. Замчалин, М. О. Коровкин, Н. А. Ерошкина. // Молодой ученый. — 2015. — № 13 (93). — С. 112-115. — URL: <https://moluch.ru/archive/93/20878>.

152. Нгуен Тхань Банг. Повышение водонепроницаемости бетонного покрытия гидротехнических плотин в условиях влажного жаркого климата (на примере Вьетнама): автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / - М: [б. и.], 2006. - 19 с.

153. Нгуен Тхань Банг. Повышение водонепроницаемости бетонного покрытия гидротехнических плотин в условиях влажного жаркого климата (на примере Вьетнама): Диссертация на соискание учен. степ. канд. техн. наук: 05.23.05 / - М: 2006. - 158 с.

154. Гизатулин И.И. Птицы как индикаторы деградации степей Терско-Кумской низменности на территории Чеченской Республики / Русский орнитологический журнал / 2023 Том 32, Экспресс-выпуск 2364: 5131-5141.

155. Саламанова М.Ш., Сайдумов М.С., Муртазаева, Т.С-А., Хубаев М. С-М. Высококачественные модифицированные бетоны на основе минеральных добавок и суперпластификаторов различной природы // Научно-аналитический журнал «Инновации и инвестиции». 2015. №8, С. 163-166.
156. Байраков И.А. Современная динамика антропогенной трансформации пастбищных ресурсов полупустынных экосистем Затеречья / И. А. Байраков // Научная мысль Кавказа. Приложение. – 2004. – № 4. – С. 104–109.
157. Байраков И.А. Экологические последствия антропогенного воздействия на природу Затеречья / География и геоэкология Чеченской Республики: сб.статей. – Грозный: Изд-во ЧГУ, 1997. – С. 45–50.
158. Байраков И.А. Агроэкологическая оценка природных ресурсов Затеречья. «Научная мысль Кавказа 2 СКНЦВШ, Приложение № 5. Ростов-на-Дону, 2004. С. 89–94.
159. Братков В.В., Заурбеков Ш.Ш., Атаев З.В. Мониторинг современных климатических изменений и оценка их последствий для ландшафтов северного кавказа / Геоэкологические проблемы регионального мониторинга окружающей среды. Вестник российской академии естественных наук. 2014/2, С.7-16.
160. Бананова В.А. Антропогенное опустынивание аридных территорий Калмыкии: автореферат дис. ... доктора географических наук : 11.00.11. — Ашгабат, 1993. — 44 с.
161. Зонн С.В. Пески и почвы Терско-Кумской полупустыни и их хозяйственное значение // Почвенно-мелиоративный очерк бас. реки Терек. Л., 1993. С.107-145.
162. Байраков И.А., Идрисова Р.А., Элипханов М.У. Аридные ландшафты Чеченской Республики и их антропогенные преобразования // Вестник тамбовского университета. серия: естественные и технические науки. т.16, вып.6, 2011. С. 1552–1555.

163. Байраков И.А. Экологическое состояние и пути оптимизации аридных ландшафтов Притерского песчаного массива. Межрегиональный Пагуошский симпозиум "Наука и высшая школа Чеченской Республики: перспективы развития межрегионального и международного научно-технического сотрудничества". Тезисы докладов. - Грозный: Академия наук Чеченской Республики, 2010.

164. Пенджиев А.М. Экологические проблемы освоения пустынь: миграция, улучшение пастбищ и глобальная деградация земель / Экология и энергоресурсы пустынь. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» № 14 (136) 2013. С.89-107.

165. Нахаев М.Р., Саламанова М.Ш., Узаева А.А. Влияние гранулометрии барханных песков на свойства ремонтных модифицированных составов. Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2018. Т. 45. № 3. С. 212-220.

166. Об утверждении Стратегии развития строительной отрасли и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации на период до 2030 года с прогнозом до 2035 года: Распоряжение Правительства Российской Федерации от 31.10.2022 № 3268-р // Собрание законодательства Российской Федерации. — 2022. — № 45. — Ст. 7844.

167. Об утверждении государственной программы Чеченской Республики «Развитие промышленности, энергетики и повышение энергоэффективности в Чеченской Республике»: Постановление Правительства Чеченской Республики от 03.12.2013 № 315 (в ред. от 28.10.2024) // Вести Республики. — 2013. — № 245.

168. Онлабаев К.Т. Оптимизация затрат на материалы при строительстве жилых комплексов с использованием локальных поставщиков / Экономика строительства / №10, 2024. С.341-345.

169. Успанова А.С. Исследование мелких местных песков чеченской республики / Вопросы устойчивого развития общества. 2020 / 4-1. С.350-356.

170. Беяев Е.В., Висмурадов А.В. Неметаллические полезные ископаемые как основа развития и укрепления строительной индустрии Чеченской Республики / Разведка и охрана недр / 2012. №1. С.29-34.

171. Муртазаев С-А.Ю., Чернышева Н.В., Успанова А.С., Муртазаев Б.Т. Применение местных песков и техногенных отходов в строительных растворах / Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. № 22, 2011_3. С.141-148.

172. Муртазаева Т.С-А. Высокопрочные бетоны на основе вторичного сырья / диссертация на соиск.учен.степени канд.техн.наук, 2018, 231 С.

173. Муртазаев С-А.Ю., Сайдумов М.С., Алиев С.А., Муртазаева Т.С-А. Современные подходы по использованию местного природного и техногенного сырья для расширения сырьевой базы стройиндустрии / Междисциплинарные исследования науки, техники и образования (НТО-1). 2023. С. 265-276.

174. Демьянова В.С., Чумакова О.А. Использование мелких строительных песков в составе цементных композиций: моногр. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 124 с.

175. Боженков П.И. Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов. — Ленинград, Москва : Гостройиздат. [Ленингр. отд-ние], 1963. — 160 с. ил.; 21.

176. Успанова А. С. Строительные штукатурные растворы на некондиционных мелких песках и техногенном сырье: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Успанова Асет Супьяновна. — Грозный, 2012. — 219 с.

177. Успанова А.С., Исмаилова З.Х., Хадисов В.Х., Хаджиев М.Р. Строительные растворы на заполнителях из техногенных песков // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2020. Т. 16. №3 (21). С. 75-85.

178. Успанова А.С., Абуханов А.З., Исмаилова З.Х., Киндаров Х.М.У. Влияние органоминеральной добавки на свойства штукатурных растворов на мелких песках с глинистыми примесями. Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2021. Т. 17. № 1 (23). С. 94-100.

179. Успанова А.С., Исмаилова З.Х., Киндаров Х.М.У. Газобетонные блоки на местном сырье чеченской республики. В сборнике: Миллионщиков-2020. Материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 100-летию ФГБОУ ВО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова». Грозный, 2020. С. 158-161.

180. Муртазаев С.А.Ю., Успанова А.С., Хаджиев М.Р., Хадисов В.Х. Повышение прочности сцепления штукатурного покрытия с основанием / Строительные материалы и изделия. 2020. Т. 3. № 6. С. 17-26.

181. Саламанова М.Ш., Алиев С.А., Успанова А.С., Габашев А.А. Влияние природных мелких и очень мелких песков на основные показатели многокомпонентных бетонов. В сборнике: Эффективные строительные композиты. Научно-практическая конференция к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук Баженова Юрия Михайловича. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. С. 583-591.

182. Муртазаев С.А.Ю., Саламанова М.Ш. Технологические подходы повышения качества мелкозернистого бетона. Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2024. № 9. С. 40-48.

183. Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш., Сайдумов М.С. Разработка составов водонепроницаемых бетонов с использованием комплексной полифункциональной добавки. Системные технологии. 2018. №26. С. 93-97.

184. Межидов В.Х., Висханов С.С., Даудова А.Л./ Химический состав бентонита (месторождения чеченской республики) / Вестник Академии наук Чеченской Республики. 2013. № 1 (18). С. 13-19.

185. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. и др. Установка по исследованию поверхностных свойств границы раздела фаз (DSA-100) // Вестник АН ЧР. 2011. № 1. С.13-17.

186. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В. И. Модифицированные высококачественные бетоны. -М.: Издательство Ассоциации строительных вузов. -2006. -368 с.

187. Морозов Н.М., Хозин В.Г., Мугинов Х.Г. Особенности формирования структуры модифицированных песчаных бетонов // Строительные материалы, 2010, №9. С.72-73.

188. Сычева А.М. Влияние комплексной добавки, содержащей частицы нано-и наднаноразмера, на качество автоклавного пенобетона / А.М. Сычева, И.П. Филатова, Н.Н. Елисеева, Т.И. Бойкова // Популярное бетоноведение. -2009. -№ 1. -С. 88-91.

189. Керимов И.А., Даукаев А.А., Моисеенко Н.А., Ямалханов И.А., Усманов А.Х., Гайсумов М.Я., Висмурадов А.В. Полезные ископаемые Чеченской республики. Справочник / / [Под. ред. Керимова И.А.] – Грозный: АН ЧР, 2009. – 246 с.

190. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М.: Наука, 1979. С. 384.

191. Лесовик Р.В., Баженов Ю.М., Мелкозернистые бетоны на основе композиционных вяжущих и техногенных песков: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. 567 с.

192. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.

193. Справочник химика 21. Химия и химическая технология <http://chem21.info/info/1484172/> (Электронный ресурс)

194. Калашников В.И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов : автореферат дис. ... доктора технических наук : 05.23.05 / Пензенский архит.-строит. ин-т. — Воронеж, 1996. — 89 с.

195. Бойко М.Е., Шарков М.Д., Бойко А.М., Конников С.Г., Бобыль А.В., Будкина Н.С. Исследование атомной, кристаллической, доменной структуры материалов на основе анализа дифракционных и абсорбционных

рентгеновских данных. Журнал технической физики 2015, том 85, выпуск 11. с. 1-29.

196. Abdullaev A.M., Dadashev Rkh., Alikhadzhiev, Abdullaev M.A-V., Dzhambulatov R.S., Israilov M-A.M Surface Characteristics Of Nanosized Bentonite Suspensions As A Modifying Component Of Cement Composites//Advances in engineering research International Symposium On Engineering And Earth Sciences. 2018 Atlantis Press Страницы: 223-227.

197. Шуляков К.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Махмудов А.М. Структура и свойства цементного камня с модификаторами / Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2020. Т. 20. № 2. С. 54-64.

Утверждаю

Первый проректор – проректор по
образовательной деятельности ГГНТУ
им. акад. М.Д. Миллионщикова
И.Г. Гайрабеков
«15» апреля 2025 г.

ПРОТОКОЛ

внедрения результатов диссертационной работы аспиранта Абдуллаева А.М. на тему: «Разработка комплексных наноструктурированных добавок для получения высокопрочных мелкозернистых бетонов» в учебный процесс

Мы, нижеподписавшиеся, заведующий кафедрой «Технология строительного производства» Грозненского государственного нефтяного технического университета имени академика М.Д. Миллионщикова (далее - ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова), д.т.н., профессор Муртазаев Сайд-Альви Юсупович, директор Института строительства, архитектуры и дизайна (ИСАИД) ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова к.т.н. Алиев Саламбек Алимбекович и соискатель, аспирант КНИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН Абдуллаев Абухан Магомедович, составили настоящий протокол о нижеследующем.

Теоретические положения диссертационной работы результатов аспиранта Абдуллаева А.М. на тему: «Разработка комплексных наноструктурированных добавок для получения высокопрочных мелкозернистых бетонов», используются в учебном процессе при подготовке студентов в рамках направления подготовки – 08.03.01 «Строительство» по специальности «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», по профилю «Промышленное и гражданское строительство» направления 08.03.01 – «Строительство», студентов магистратуры направление 08.04.01 – «Строительство», по профилю «Промышленное и гражданское строительство», что отражено в рабочих программах дисциплин «Технология строительных процессов», «Технология строительного производства», «Технология высокофункциональных бетонов».

В рамках выше обозначенных дисциплин по всем формам подготовки студентов и магистрантов разработаны курсы лекционных занятий.

Тип внедрения - изменения в существующие дисциплины в виде новых лекционных занятий, которые на начало 2025-2026 учебного года утверждены. В соответствующие рабочие программы следующих дисциплин включены:

- «Технология строительных процессов» лекция «Особенности производства мелкозернистых бетонов на основе комплексных наноструктурированных добавок» (4 часа);
- «Технология строительного производства» - лекция «Управление реологическими свойствами мелкозернистых бетонов на комплексных нанодобавках и мелких заполнителях месторождений Чеченской Республики» (4 часа);

- «Технология высокофункциональных бетонов «Высококачественные бетоны на комплексных нанодобавках природного и искусственного происхождения на некондиционных заполнителях» (4 часа, магистратура).

Перед внедрением в учебный процесс был подготовлен научно-методический материал, который прошел апробацию на лекциях соответствующих дисциплин в течение весеннего семестра 2023/2024 учебного года. Результаты апробации были доложены на Ученом Совете ИСАИД ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова, где было принято решение о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс (Протокол №7 от 09.04.2025г).

Заведующий кафедрой
«Технология строительного
производства», д.т.н., проф.



С-А.Ю. Муртазаев

Директор ИСАИД, к.т.н., доцент



С.А. Алиев

Аспирант



А.М. Абдуллаев