

**КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СТРОИТЕЛЬСТВА, ТРАНСПОРТА И АРХИТЕКТУРЫ
им. Н. ИСАНОВА**

**КЫРГЫЗСКО-РОССИЙСКИЙ СЛАВЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Б.Н. ЕЛЬЦИНА**

На правах рукописи

УДК 666.54(11)

Мамытов Акпарали Сыдыкович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАЛОКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ
ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНОГО СЫРЬЯ КЫРГЫЗСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**Научный руководитель:
д.т.н., профессор Сеитов Болотбек Мукаевич**

Бишкек – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАЛОКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ БЕТОНОВ	
1.1. Современное состояние получения и использования композиционных малоклинкерных вяжущих материалов.....	13
1.2.Состояние проблемы получения современных высококачественных бетонов.....	22
1.3. Анализ сырьевой базы южного региона КР для производства композиционных вяжущих и бетонов.....	29
Выводы по 1 главе.....	34
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	
2.1. Характеристика сырьевых материалов, используемых в работе.....	36
2.2.Методики проведения эксперимента.....	44
2.3. Методы физико-химических исследований.....	47
2.4 Метод растровой электронной микроскопии.....	49
2.5 Метод математической обработки результатов исследований.....	51
2.6Оборудование и приборы, используемые при исследовании.....	55
Выводы по 2 главе.....	57
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	
3.1. Теоретическое обоснование разработки смешанных цементных вяжущих с использованием плотных каменных материалов	58
3.2. Влияние структурных особенностей каменных материалов на физико- механические свойства заполнителей из них.....	63
3.3. Исследование размалываемой способности наполнителей различного химико-минералогического состава.....	68
3.4.Активность свежемельченых частиц наполнителей.....	75

3.5. Исследование влияния наполнителей различного химико-минералогического состава и модифицирующих добавок на свойства портландцемента	78
3.6. Влияние комбинированного наполнителя на свойства композиционных цементных вяжущих и физико-химические особенности их гидратации.....	93
3.7. Композиционные цементные вяжущие с гранитным наполнителем и глиной.....	104
Выводы по 3 главе.....	121
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА БЕТОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ МАЛОКЛИНКЕРНЫХ СМЕШАННЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ	
4.1. Бетоны с использованием композиционных цементов с наполнителями из известняка и гранита.....	123
4.2. Модифицированные бетоны с использованием заполнителей различного химико-минералогического состава	134
4.3. Мелкозернистый бетон (МЗБ) на композиционных вяжущих веществах.....	141
Выводы по 4 главе.....	145
ГЛАВА 5 ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	
5.1 Полупромьшленные испытания.....	148
5.2 Производство изделий на основе цементных композиционных вяжущих (КГВ) в промышленных условиях с содержанием 20 % наполнителя (гранитная мука) и 1 % химических добавок	149
5.3. Расчет условной экономической эффективности по результатам проведенных исследований.....	151
Выводы по 5 главе.....	154
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	155
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	157

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВПП- вторичные промышленные продукты;
- ВНВ - вяжущие низкой водопотребности;
- ХОСР - хвосты флотационного обогащения сурьмяной руды;
- МК- микрокремнезем;
- ПДК- предельно -допустимые концентрации;
- Ca(OH)₂- гидроксид кальция;
- ДТА- дериватографический анализ;
- ЭСМ- экспериментально-статистическое моделирование;
- НГ- нормальная густота;
- КВВ- композиционные вяжущие вещества;
- ПАВ - поверхностно-активные вещества;
- ТВО- тепловлажностная обработка;
- ПЦ М400- портландцемент марки 400;
- В/Ц- водоцементное отношение;
- ОК- осадка конуса;
- α - степень гидратации;
- CaCO₃- карбонаткальция;
- 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O-гидрокарбоалюминат кальция;
- R₃- прочность эталонных образцов;
- R₃- прочность замороженных образцов;
- K_{мрз}-коэффициент морозостойкости;
- В-водонепроницаемость;
- Мрз 100-морозостойкость 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания;
- КИВ- композиционные известковые вяжущие;
- Ип-известковый дробленый песок;
- Грщ- гранитный щебень;
- Ищ- известковый щебень;
- Мк- модуль крупности;

CSH- низкоосновные гидросиликаты кальция;
МЗБ- мелкозернистый бетон;
 $S(\text{см}^2/\text{г})$ - удельная поверхность;
Ц:П- соотношение цемент:песок;
КИВ:П- соотношение композиционное известковое вяжущее:песок;
 $R_{\text{ист}}(\text{г}/\text{см}^2)$ - истираемость;
КЦЗ-кантский–цементный завод;
АО «Каухар-Таш»- завод ЖБИ;
Кгвв-гранитсодержащие композиционные вяжущие вещества;

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития строительства приоритетным является производство альтернативных традиционным строительным материалам на основе продуктов переработки крупнотоннажных отходов промышленности по инновационным низкоэнергоемким и экологически чистым технологиям.

В частности, в цементной промышленности перспективным является производство низкоэнергоемких композиционных вяжущих для бетонов, альтернативных цементам, так как это связано не только со снижением энергозатрат и снижением выбросов CO₂ в атмосферу, но особенностями их свойств, связанных с их многофункциональностью.

В резолюции Международной конференции по строительным материалам 18.IBAUSIL. 12-15 сентября 2012г. в Веймаре (Германия) отмечается развитие так называемой концепции “зеленого бетона”, которая объединяет такие актуальные вопросы модернизации строительства, как экономия портландцементного клинкера, утилизация вторичных промышленных продуктов и получение при этом бетонов с улучшенными строительно – техническими свойствами, а также необходимость развития смешанных цементов с использованием бинарных минеральных добавок.

Для выполнения некоторых видов строительных работ в строительстве технически возможно и экологически целесообразно использование комплексных малоклинкерных или бесклинкерных вяжущих, новых эффективных наполнителей и модификаторов. Одним из распространенных видов сырья для производства таких материалов являются многотоннажные отходы металлургической, горнодобывающей, энергетической, химической и других видов промышленности.

Комплексное использование таких материалов связано с эколого--экономическими факторами: во-первых, значительным ростом цен на цемент, энергоносители, транспортные расходы, и, во-вторых, ухудшением экологической ситуации в результате накопления промышленных отходов.

Реализация программ по развитию Южного региона страны невозможна без решения проблемы освоения местных ресурсов, изыскания путей их использования и получения строительной продукции надлежащего качества, в т. ч. заполнителей и бетонов различного функционального назначения.

На Юге республики имеются значительные запасы гранитов, мраморов, известняков, кальцитосодержащих кварцитов, глиежей, базальтов при разработке которых образуются механогенные отходы, а также имеются отходы энергетического и сурьмяного производства, которые могут быть использованы в производстве цемента, заполнителей и бетонов.

ГОСТ 31108-2003 «Цементы общестроительные. Технические условия», гармонизированный с евростандартом, предусматривает 12 разновидностей композиционных цемента, в которых содержание клинкера изменяется от 35-95%, а остальное – наполнители.

Для удовлетворения потребности строительства в цементе актуальным является разработка композиционных малоклинкерных вяжущих веществ, удовлетворяющих по прочности и основным физико-механическим характеристикам требованиям действующей технической документации.

Разработка малоклинкерных композиционных вяжущих возможна при использовании тонкоизмельченных материалов из природных горных пород или техногенных продуктов, добавка которых в цемент способствует повышению плотности, понижению проницаемости цементного камня, повышению коррозионной стойкости и долговечности.

Наиболее эффективными являются вяжущие низкой водопотребности (ВНВ), получаемые совместным помолом цементного клинкера до удельной поверхности ($S=425-550 \text{ м}^2/\text{кг}$), дисперсных активных минеральных добавок из ВВП и добавки порошкообразных суперпластификаторов (типа С-3).

В связи с вышеизложенным является актуальным исследование свойств наиболее распространенных природных каменных материалов и техногенных продуктов для использования их в качестве заполнителей в бетон различного

назначения и наполнителями при получении малоклинкерных цементных вяжущих веществ.

Цель работы. Разработка ресурсосберегающей технологии композиционных малоклинкерных вяжущих и модифицированных бетонов на их основе.

Задачи исследования:

-научно обосновать кинетику дробления и измельчения каменных материалов различной структуры и изучить физико-механические свойства заполнителей на их основе, отходов каменных материалов и ХОСР;

-выявить влияние количества и вида наполнителей из местных материалов и модифицирующих добавок на свойства портландцемента;

-оптимизировать состав и свойства композиционных малоклинкерных вяжущих с использованием бинарных наполнителей методом экспериментально-статистического моделирования;

-раскрыть основные закономерности процессов структурообразования контактной зоны малоклинкерных композиционных вяжущих с различными заполнителями с учетом их физико- механических свойств;

-создать модифицированные бетоны на основе композиционных малоклинкерных вяжущих с наполнителями из твердых пород;

-разработать ресурсосберегающую технологию производства изделий из мелкозернистого бетона (МЗБ) на основе малоклинкерных вяжущих и дать экономическую оценку результатов работы.

Научная новизна.

-Разработана ресурсосберегающая технология производства бетонных изделий на основе малоклинкерных композиционных вяжущих веществ с активными наполнителями из твердых каменных материалов, модифицирующих добавок и одноименных заполнителей в бетон, что способствует образованию плотной структуры с ускоренным набором прочности;

-Методом математико – статистического моделирования малоклинкерных композиционных вяжущих определены оптимальные составы с бинарным наполнителем (гранитной мукой 10-12% и суглинком 5-15%), которые характеризуются прочностью, соответствующей исходной прочности цементной матрицы;

-Впервые выявлены процессы структурообразования цементного камня при совместном использовании мелкодисперсных наполнителей из твердых породс пластификатором и глинистым компонентом, подтверждающего снижение деформации в процессе гидратации клинкерных минералов и образование прочного и плотного цементного конгломерата;

-Использование химически активных заполнителей, пластифицирующих добавок совместно с кремнеземсодержащими отходами способствует повышению реологических свойств смеси, направленному структурообразованию и получению бетона плотной структуры с повышенными прочностными характеристиками;

-При использовании фракционированного песка и композиционного малоклинкерного вяжущего с химической добавкой установлена оптимизация микроструктуры цементного камня и макроструктуры МЗБ за счет регулирования пластичности цементного теста с получением насыщенного цементного геля, обволакивающего зерна наполнителя и образованием при твердении плотного и прочного конгломерата;

Достоверность результатов работы обусловлена и подтверждается использованием современных методов физико-химического исследования, метода экспериментально-статистического моделирования и сопоставлением полученных результатов с опытными данными исследований других авторов.

Практическое значение и реализация работы. Результаты работы являются новым этапом в развитии и совершенствовании производства и применения в строительстве малоклинкерных вяжущих веществ и бетонов.

Разработанные композиционные малоклинкерные вяжущие вещества пониженной водопотребности позволяют заменить дорогостоящий

портландцемент, обеспечить потребность малоэтажного строительства недорогими и достаточно прочными эффективными вяжущими для строительных работ, а также мелкоштучными изделиями из мелкозернистого бетона повышенной прочности по энергосберегающей технологии.

Вовлечение в производство вяжущих и бетонов техногенных продуктов, образующихся при добыче и переработке, а также кремнеземсодержащих отходов сурьмяного производства (ХОСР) способствует расширению сырьевой базы, комплексному использованию природных сырьевых ресурсов, решению экологических вопросов утилизации и очистки окружающей среды, разработке безотходной технологии и снижению себестоимости выпускаемой продукции.

Использование в производстве бетонов различного назначения композиционных вяжущих материалов способствует экономии дорогостоящего портландцементного клинкера, снижению выбросов CO₂ в атмосферу за счет экономии клинкера, повышению эффективности использования клинкера путем полной гидратации его составляющих.

Разработаны технологические регламенты и проведены промышленные испытания по производству малоклинкерных композиционных веществ и изделий на их основе.

Результаты полученных исследований внедрены в производство АО «Каухар-Таш», ОсОО ЖБИ БС и используются в учебном процессе (лекции, лабораторные работы и практические занятия, выпускные квалификационные работы) при подготовке дипломированных специалистов по специальности 552101.05- Производство строительных материалов, изделий и конструкций.

Работа выполнена в рамках «Государственной комплексной программы развития науки и техники, новых технологий КР» (раздел «Строительство и стройиндустрии») и по плановой научно-исследовательской тематике кафедры ПЭСМИК КГУСТА им. Н. Исанова, лаборатории строительных материалов ОшТУ.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

-оптимальные составы малоклинкерных смешанных вяжущих пониженной водопотребности, полученные путем тонкого измельчения твердых горных пород совместно с органической добавкой и глинистым компонентом и особенности их структурообразования;

-физико-химические особенности заполнителей в зависимости от структуры, петрографического состава, свойств каменных материалов;

-составы бетонов на основе композиционных малоклинкерных вяжущих пониженной водопотребности, характеризующиеся достаточной прочностью, истираемостью и долговечностью;

-закономерности процессов структурообразования контактной зоны композиционных малоклинкерных вяжущих веществ с заполнителем различного генезиса;

-разработанная рациональная ресурсосберегающая технология производства изделий на основе малоклинкерных смешанных вяжущих с наполнителями и модифицирующими добавками.

Личный вклад соискателя заключается в выполнении экспериментальных исследований, их анализе и обобщении результатов, полученных научных и практических данных, выявлении закономерностей и формулировании основных выводов, внедрении результатов исследований в производственную и научно-педагогическую деятельность.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы инженерной техники и современных технологий», посвященной 45-летию ОшТУ и открытию памятника академику М.М. Адышеву (16-17 октября 2008 г.) г. Ош; Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы механики горного машиноведения, развития науки и интеграции ВУЗов», посвященной 15-летию КУУ и 60-летию первого ректора академика М.Т. Мамасаидова (17-18 апреля 2009 г.), г. Ош; Международной научной конференции «Рахматулинские чтения» (26-27 мая 2011 г.) г. Бишкек;

Международной научно-практической конференции «Инновации в области строительства и образования Кыргызской Республики» (12-13 ноября 2012г.) г. Бишкек; Международной научно-практической конференции «Новый архитектурный облик Центральной Азии» (период с 1990 по 2012 гг.), (20-21 ноября 2012 г.) г. Бишкек; I Международной межвузовской научно-практической конференции-конкурса научных докладов студентов и молодых ученых «Инновационные технологии и передовые решения» (16-17 мая 2013 г.) г. Бишкек; Международной научно-практической конференции «Насирдин Исанов – видный государственный деятель», (1-2 ноября 2013.) г. Бишкек; Международной научно-практической конференции «Образование, наука и культура – светлое будущее », (12-13 ноября 2013 г.) г. Ош; Международной научно-практической конференции «Моделирование и оптимизация композитов к 80-летию Виталия Анатольевича Вознесенского», (23-24.04.2014) г. Одесса; на ежегодных профессорско-преподавательских конференциях ОшТУ, научно-технических советах ОшТУ и КГУСТА им. Н. Исанова.

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях

По результатам диссертационной работы опубликовано 9 научных статей, в том числе в печатных изданиях Украины – 1. Изданы методические пособия к выполнению лабораторных, курсовых и дипломных проектов и получен патент на изобретение КГ № 1716 от 18.02.2014 «Вязущее».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка литературы, включающего 133 наименования, в т. ч. 15 – на иностранных языках, содержит 168 стр. машинописного текста, 36 рисунков, 45 таблиц и приложений.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАЛОКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ БЕТОНОВ

1.1 Современное состояние получения и использования композиционных малоклинкерных вяжущих материалов.

На современном этапе развития строительства приоритетным является производство альтернативных традиционных строительных материалов на основе продуктов переработки крупнотоннажных отходов промышленности по инновационным низкоэнергоемким и экологически чистым технологиям.

В частности, в цементной промышленности перспективным является производство низкоэнергоемких композиционных вяжущих для бетонов, альтернативных цементам [27, 44, 69, 100, 103].

В странах Евразии производство композиционных вяжущих типа СЕМ-III, СЕМ –IV, СЕМ –V (Евростандарт EN-193-1:2000 «Цементы. Часть I. Состав, технические требования.») с относительным содержанием активных минеральных добавок (АМД) из продуктов переработки техногенных отходов 36-95% выросло в среднем в 1,5 раза. По данным CemбureauofEuropeandPortlandCementAssociation, прогнозируется увеличение доли таких вяжущих при соответствующем сокращении доли производства чисто клинкерных цементов.

Такая же картина наблюдается в цементной промышленности Северной Америки и Канады, где в целях стимулирования производства так называемых смешанных цементов (BlendedCement) с содержанием АМД более 50% действует стандарт ASTM C 595-M-97 «BlendedHudrauticCement». По данным CANMET (Malhotra V.M/ Flyash in concrete II Mineral for mineral and Energy Tehnology (CANMET) Ottawa, 1986. 178 p), в значительных объемах для производства BlendedCement применяются в основном золы уноса.

Ведущими институтами России (НИИСФ, НИИЖБ, НИИЦемент с ОАО «ИнГеоком», МГСЦ), с участием специалистов РААСН разработаны и успешно апробированы на практике технологии производства малоклинкерных (экономия клинкера до 70%) композиционных вяжущих активностью 40-50 МПА на основе шлаков, зол ТЭС и ГРЭС.

Наиболее эффективными являются вяжущие низкой водопотребности (ВНВ), получаемые совместным помолом до удельной поверхности ($S=425-550 \text{ м}^2/\text{кг}$) цементного клинкера, дисперсных активных минеральных добавок из ВВП и добавки порошкообразных суперпластификаторов (типа С-3)[27,29].

Энергозатраты на производство таких вяжущих в 1,5-2,5 раза ниже в сравнении с традиционными бездобавочными цементами тех же марок.

Необходимо также уделить внимание выпуску низкоэнергоемких, низкотеплопроводных и низкосорбционно – активных малоклинкерных цементов с содержанием клинкера от 10 до 40%, которые могут быть использованы в бетонах различного назначения.

Например, в производстве конструкционно – теплоизоляционных бетонов для неармированных изделий (стеновых блоков) эффективно использовать малоклинкерные низкотеплопроводные композиционные вяжущие, коэффициент теплопроводности которых ниже на 30-40% теплопроводности цементного камня и зависит от вида и количества АМД, используемой в композиционных вяжущих.

Особое внимание уделяется мультикомпозиционным цементам, что связано не только со снижением энергозатрат и снижением выбросов CO_2 в атмосферу, но особенностями их свойств, связанных с их многофункциональностью.

В издании руководства Канадской цементной Ассоциации представлены более двух десятков смешанных вяжущих, конкретного функционального назначения.

Например, MasonruCementцемент для производства стеновых блоков, MortarCementцемент для растворных смесей, в том числе и штукатурных работ. Такие цементы можно производить и применять с минимально возможным клинкерным фондом (до 10-15%), т.к. в этих материалах и изделиях отсутствует стальная арматура. Следовательно, можно не опасаться развития коррозионных процессов электрохимической природы в стали.

Однако пока в России, также, как и у нас в основном подавляющее большинство предприятий выпускает один вид цемента –высоко энергоемкий и дорогой портланцемент.

В связи с приоритетными программами по развитию строительства требуется большое количество дешевых высококачественных вяжущих, бетонов и других строительных материалов.

Для выполнения некоторых видов строительных работ в строительстве технически возможно и экологически целесообразно использование комплексных малоклинкерных или бесклинкерных вяжущих, новых эффективных наполнителей и модификаторов. Одним из распространенных видов сырья для производства таких материалов являются многотоннажные отходы металлургической, горнодобывающей, энергетической, химической и других видов промышленности.

Комплексное использование таких материалов связано с эколого--экономическими факторами: во-первых, значительным ростом цен на цемент, энергоносители, транспортные расходы, и, во-вторых, ухудшением экологической ситуации в результате накопления промышленных отходов.

Установлено, что при производстве вяжущих на основе зол ТЭС затрачивается в 4-5 раза меньше электроэнергии и они в 2-3 раза дешевле цемента [4].

Экологические последствия от воздействия промышленных отходов можно устранить путем полной их утилизации.

Многие развитые страны используют в качестве минерального сырья техногенные материалы. Однако в России золошлаковые отходы используются

на 8 %, а в Кыргызстане менее 5 %, несмотря на то, что разработаны технические условия и многочисленные труды посвящены их использованию.

По-видимому, следует систематизировать их промышленные запасы, физико-химические свойства и особенности активации для придания им вяжущих свойств.

Зачастую твердение наполнителей природного происхождения и зол носит пуццолановый характер, проявляющийся в кислотно-основном взаимодействии в водном растворе структурных элементов портландцементного клинкера и добавок [8, 22, 10, 23,35]. Содержание активного глинозема и кремнезема определяет деление минеральных добавок на активные и инертные. Такое, деление добавок связано с их способностью связывать свободную известь. Вместе с тем в работе [47] отмечается, что в образовании связей в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ большое значение отводится способности частиц добавки адсорбировать известь. Рыхлая поверхность частиц активных минеральных добавок обуславливает их большую активность при твердении в нормальных условиях или при температурах до 100°C , чем кварца, у которого четкая кристаллическая структура частиц [47].

Активные минеральные добавки на первых этапах твердения цементов выступают в роли инертных наполнителей - подложек, центров кристаллизации, активизирующих образование новой фазы из пересыщенных растворов [8,6,22,23,35]. С этой точки зрения поведения добавок микронаполнителей, наиболее благоприятной структурой поверхности зерен обладает кварц.

Для обеспечения строительства новым поколением композитов и бетонов необходимо интенсифицировать развитие цементной промышленности с созданием композиционных вяжущих, в том числе с уменьшением содержания клинкера, либо бесклинкерных вяжущих, с применением зол, шлаков и других отходов промышленности.

Необходимо создание химических модификаторов различного назначения и расширяющих добавок из техногенных отходов, ультрадисперсных

активных минеральных наполнителей, пигментов, клеев и других материалов нерудной промышленности.

ОАО «Московский ИМЭТ» свыше 20 лет ведутся работы в области механохимической активации портландцемента, позволяющие в 1,5-2 раза повысить марочность цемента и во столько же раз уменьшить расход клинкера в цементе с минеральными добавками в виде техногенных продуктов (золы, шлаков) или в виде природных пуццолановых пород с обеспечением высокой активности таких малоклинкерных цементов.

Широкое внедрение механохимической активации позволит в России произвести 10-15 млн.т цемента в последние 2-3 года с капиталовложениями 30-40 \$ на тонну цемента [29].

Применение механоактивированных цементов позволяет снизить расход цемента на 1 м² площади зданий по сравнению с существующими на 30-40 %.

Реализация новой технологии становится особенно актуальной в связи с выходом в свет нового ГОСТа 31108-2003 на цементы, по которому существенно расширяются возможности ввода минеральных добавок и техногенных кремнеземсодержащих компонентов (с сокращением клинкерной части в пределах 35-40 % массы цемента типов ЦЕМIII, ЦЕМV [29]

Наличие многотоннажных запасов техногенных и природных материалов на территории Кыргызстана является предпосылкой для проведения исследований по разработке составов малоклинкерных и бесклинкерных цементов.

Механохимическая активация вяжущих может осуществляться сухим или мокрым способом. Сущность активации заключается в дополнительном измельчении частиц вяжущего и изменении поверхностной энергии для повышения реакционной способности [69].

Увеличение дисперсности цемента является одним из основных направлений повышения его качества. При этом увеличивается удельная поверхность вяжущего, изменяется поверхностная структура частиц, возникают физические дефекты в подрешетках и решетках минералов,

ускоряющие элементарное взаимодействие поверхностного слоя с водой.

Для получения композиционных механоактивированных вяжущих, необходимо использование новых эффективных наполнителей и комплексных химических модификаторов.

К наполнителям относят порошки с высоким модулем поверхности, улучшающие зерновой состав цемента и структуру затвердевшего цементного камня, однако не обладающие или обладающие слабыми гидравлическими или пуццолановыми свойствами при нормальных условиях твердения [27].

Для использования добавок для бетонов и растворов имеется нормативная база. Так с 2004 введены в действие два межгосударственных стандарта Евразийского Содружества Независимых государств:

ГОСТ 24211-2003. Добавки для бетонов и растворов. Общие технические условия;

ГОСТ 30459-2003. Добавки для бетонов и строительных растворов. Методы определения эффективности.

Добавки характеризуются критерием эффективности, т.е. это показатель основного эффекта действия, по которому они подразделяются на: регулирующие свойства готовых к употреблению бетонных и растворных смесей; изменяющие свойства бетонов и растворов и придающие бетонам и растворам специальные свойства.

Пластифицирующие и водоредуцирующие добавки разделены на три группы в зависимости от уровня пластификации контрольного состава П5. При этом степень водоредуцирования не нормируется, а для нередуцированных составов допускается снижение прочности бетона до 5 %.

Добавки, регулируемые сохранность подвижной смеси, должны увеличивать или снижать время сохраняемости в 1,5 раза и более.

Ускорители должны увеличивать прочность бетона в раннем возрасте, на 30-50 % и более, замедлители - снижать прочность в раннем возрасте на 30% и более, при этом снижение прочности в возрасте 28 суток не должно превышать 5 %.

Сотрудники ИТП «Техприбор» в работе [54] приводят результаты перспективного способа повышения активности цемента.

Обеспечение существенной экономии цемента за счет более полного использования его потенциальных возможностей может быть достигнута при объединении возможностей гранулометрически ориентированного помола цемента и использовании ультрадисперсных наполнителей.

При взаимодействии зерен цемента с водой, химические реакции гидролиза и гидратации происходят вначале на поверхности раздела фаз. При этом вокруг зерен цемента образуются оболочки коллоидных новообразований, которые с течением времени кристаллизуются, что и обуславливает твердение материала.

Важнейшим процессом, происходящим тотчас после контактирования дисперсного вещества с водой затворения, является адсорбция, которая представляет собой быстропротекающий процесс. Дальнейшая гидратация внутренних слоев зерен цемента происходит за счет отбора воды из поверхностных слоев,

Учитывая, что глубина проникновения воды затворения в поверхностные слои цементного зерна не превышает 15 мкм, можно сделать выводы о том, что размер отдельных зерен в цементном порошке должен быть таким, чтобы процесс гидратации клинкерных минералов мог в основном закончиться к сроку, по которому принято давать оценку прочности раствора или бетона. По данным различных источников, наиболее рациональной тониной помола цементного клинкера является такая, при которой размер самых крупных частиц в массе порошка не превышает 50 мкм.

Цементы, выпускаемые в настоящее время, содержат до 30 % зерен размером свыше 50 мкм. Поэтому, потенциальные возможности такого цемента используются не полностью, а в среднем на 50-60 %.

В бетоне, приготовленном по классической технологии, содержится цементный камень, который состоит как из полезных продуктов гидратации, так и негидратированных зерен цемента. Таким образом, до 40 % цементного

клинкера даже в высококачественных цементах практически не используется при склеивании заполнителя и не оказывает заметного влияния на скорость твердения и проектную прочность бетона.

Л.А. Малининой, Н.Ф. Башлыковым [69] рассматривается концепция изготовления малоклинкерных и бесклинкерных вяжущих на основе взаимосочетаемых техногенных отходов, общие положения которых заключаются в нижеследующем.

- Бесклинкерные или малоклинкерные вяжущие представляют собой как минимум двухкомпонентную систему, состоящую из основного компонента и активизаторов твердения (одного или нескольких). При этом содержание основных техногенных отходов в составе вяжущего должно быть значительно больше, чем активаторов твердения.

- Основной техногенный отход, применяемый для того или другого вяжущего, должен быть химически активным. Механизм проявления активности может быть гидравлический, пуццоланический или смешанный - гидравлически-пуццоланический.

Известны сульфатная, известковая, щелочная, смешанная, кремнеземистая активация техногенных отходов.

Наиболее эффективное использование смешанных активизаторов (например, сульфатно-известковый для вяжущих на основе кислых зол или сульфатно-кремнеземистый - для высококальциевых). Микрокремнезем (МК), являясь суперпуццолановой, гидравлическая активность которого в суточном возрасте в 5-8 раз выше, чем у зол ТЭЦ, ускоряет химические реакции гидратации в начальный период твердения. Увеличение прочностных характеристик вяжущего при введении МК достигается при совместном воздействии пластификаторов (суперпластификаторов), снижающих их водопотребность.

Техногенные отходы, выполняющие функцию активизатора твердения в композиционных вяжущих, должны иметь химический состав, близкий к применяемым активизаторам.

- Техногенные отходы, как правило, содержат различные виды примесей, которые можно разделить на технологически и экологически вредные. К технологически вредным следует относить соединения, понижающие строительно-технические свойства вяжущих. Их состав и количество обычно регламентируется нормативным документом на данный вид крупнотоннажного отхода (шлаки, золы различных производств). К экологически вредным примесям относят в основном элементы тяжелых и редких металлов в отходе, относящиеся к I и II классам токсичности (кадмий, кобальт, медь, никель, хром, свинец, цинк и др.) т.е. микропримеси, количество которых составляет от десятка до тысячных долей процента. Этот вопрос на начальной стадии изучения из-за методической трудности определения микроколичества тяжелых и редких элементов и состава веществ, которые они образуют или в состав которых входят. Следует подчеркнуть, что современные методы анализа позволяют определить лишь элементный состав вещества, в который входят или которые образуют определяемые элементы.

- Наиболее экологически опасными являются водорастворимые токсичные соединения, которые могут мигрировать из изделия, изготовленных с применением отходов, в окружающие среды (воздушную, водную) и значения которых могут превышать предельно-допустимые концентрации (ПДК) для различных сред.

Наличие в техногенных отходах валового содержания элементов тяжелых металлов в количестве, превышающих ПДК для различных сред, свидетельствует лишь о потенциальной токсичности отхода и не должно автоматически переноситься на санитарно-гигиеническую оценку продукции (вяжущих, бетонов), изготавливаемой с их применением, т.к. окружены жидкой фазой с высоким значением рН и остаются в бетоне с условно инертным состоянием.

При разработке композиционных вяжущих целесообразно применение смешанного активизатора, одной из составляющих которого является небольшое количество (до 20 %) портландцемента.

В составе композиционного вяжущего портландцементу отводится тройная роль - активизатора начальных реакций гидратации, образование ранней прочности камня, детоксиканта, переводящего некоторые водорастворимые токсичные соединения отхода в трудно- и нерастворимые.

- Малоклинкерные композиционные вяжущие, в основном, (кроме шлакощелочного) имеют невысокую активность (7,5-30 МПа), строительно-технические свойства которых могут быть увеличены путем использования модификаторов направленного действия и целевого назначения.

1.2 Состояние проблемы получения современных высококачественных бетонов

Строительство XXI века требует применения новых высокоэффективных материалов, в частности, высококачественных бетонов, характеризующихся высокой надежностью, долговечностью, требуемыми эксплуатационными свойствами.

В настоящем появились и получили широкое распространение химические модификаторы структуры, свойств и технологии вяжущих веществ и бетонов; активные минеральные вещества композиционные вяжущие; новые технологические приемы.

Известно, что консистенция смеси и ее реологические свойства зависят от вида вяжущего, водоцементного отношения и вида заполнителей [86, 87, 14, 36].

В современной технологии к этим факторам добавляются влияние модификаторов и активных минеральных компонентов [86, 38, 39, 45].

Необходимо особое внимание уделять влиянию наполнителей и заполнителей на структуру и свойства бетонной смеси и бетона. Введение заполнителей уменьшает водопотребность смеси, уплотняет первичную структуру твердой фазы, уменьшает расход цемента и величину усадки бетона.

Однако появление жесткой контактной зоны между заполнителем и цементным камнем вызывает увеличение дефектности структуры материала.

Введение заполнителя ухудшает реологические показатели смеси и требует значительного увеличения водоцементного отношения.

Неоднозначно влияние заполнителей на значение максимально достижимой прочности. Введение активных компонентов не изменяют общего влияния заполнителей на свойства бетонной смеси и бетона [86, 53, 87].

Сокращение расхода заполнителей обеспечивает повышение максимально достижимой прочности. Но при этом необходимо использовать активные минеральные компоненты, которые способствуют снижению расхода вяжущего, способствуют обеспечению регулируемого структурообразования и протеканию физико-химических процессов уплотнения и гидратации.

Эти материалы должны согласовываться с комплексом химических модификаторов, используемых в работе.

Известно, что физико-химические процессы в твердеющем мелкозернистом бетоне сопровождаются усадкой, компенсацию которой необходимо предусмотреть в начальном периоде твердения.

Получение высококачественных бетонов связано с механохимической активацией, с использованием композиционных вяжущих, комплекса модификаторов, активных минеральных компонентов, мелких заполнителей и наполнителей; с интенсивной технологией получения материала на всех технологических переделах [86, 15, 12, 17, 36, 37].

Получение качественных бетонов связано с использованием композиционных вяжущих нового поколения, добавок, особенностями структурообразования и рядом технологических факторов.

Использование зол Экибастусских углей в составе малоклинкерных вяжущих при условии их активации позволило получить бетоны прочностью 18,5-35 МПа, плотностью 1700-2100 кг/м³; морозостойкостью 35-50 циклов.

Бетоны высокой прочности (48-51 МПа) получены при использовании конверторных, мартеновских шлаков электросталеплавильного производства.

Причем, в указанных бетонах в качестве заполнителя используются золы и шлаки.

Технология производства вяжущего и бетона на предприятии «Алтай моминофор» полностью основана на использовании отходов. Минеральным сырьем служит золошлаковая смесь, химическим активатором-фосфатный щелочный сток (отходы производства лампового люминофора), заполнителем также является золошлаковая смесь. Процесс твердения безавтоклавный. Пропаривание производится при температуре 95-100 °С с использованием выбросов пара ТЭЦ [34, 41].

М.Я. Бикбау [19] считает, что наиболее активная часть цемента – трехкальциевый силикат, содержит CaO и SiO₂ в соотношении 3:1, которое по мере твердения бетона должно снижаться до соотношения CaO:SiO₂ = 1:1, как это характерно для гидросиликатов кальция, обеспечивающих прочность и долговечность цементного камня и имеющих средний состав CaO·SiO₂·H₂O. Избыток кальция выбрасывается в бетон при затворении обычного портландцемента и кристаллизуется в виде Ca(OH)₂, что существенно ослабляет свойства и долговечность цементного камня. Введение кремнеземсодержащих минеральных добавок и сухих технических материалов в цементный клинкер при помоле и механохимической активации цемента ускоряет структурообразование цементного камня, связывая Ca(OH)₂ в гидросиликаты с высокодисперсными кремнеземистыми частичками, обеспечивая быстрый рост прочности и долговечности бетона [19].

В работе [15] исследовалось влияние домола цемента, способов формования и условий твердения на прочность бетонных изделий. Опытные образцы из массы, используемые для производства тротуарных плит изготавливались из массы в соотношении Ц:П=1:3,5 при В/Ц=0,37, путем прессования при давлении 9,6 МПа.

Было установлено, что прочность виброуплотненных образцов на основе активированного цемента почти в 3 раза больше, чем прочность образцов на основе исходного цемента. Причем максимальная прочность достигается при

твердении цемента под слоем воды. При этом для получения равнопрочностных изделий с использованием обычного и активированного цемента расход цемента снижается на 5-15 %.

Сотрудниками Пензенского государственного университета строительства и архитектуры разработаны комплексные модификаторы [18].

В качестве минеральных носителей химических добавок (пластификаторов) в составе КМ были использованы кварцевый песок $S_{уд}=3500 \text{ см}^2/\text{г}$; феррохромовый шлак (ФХШ) $S_{уд} = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$; микрокремнезем-аэросил $S > 5000 \text{ см}^2/\text{г}$; горбуша от производства газобетона $S_{уд}=3000-3500 \text{ см}^2/\text{г}$; отход производства керамзита $S_{уд}=3000-3500 \text{ см}^2/\text{г}$; зола ТЭЦ $S_{уд}=3000-3500 \text{ см}^2/\text{г}$.

Изменение пластической прочности дает возможность судить о процессах структурообразования цементных тест с минеральными добавками. Оказалось, что в первый период времени – индукционный период цементные пасты, наполненные молотым кварцевым песком и ФХШ, имеют меньшую пластическую прочность. Во второй и третий период, совпадающие по времени с началом и концом схватывания, пластическая прочность наполненных цементных паст выше. Введение в цементные пасты микронаполнителей приводит к ускорению формирования кристаллической структуры. Это обусловлено взаимодействием кремнезема микронаполнителя с гидроксидом кальция с образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция.

Коротким индукционным периодом и наибольшей пластической прочностью во все периоды обладает цементная паста, наполненная аэросилом, что объясняется его высокой реакционной способностью вследствие высокой удельной поверхности.

Индукционный период при твердении вяжущего с КМ короче, чем для немодифицированного портландцементного теста. В этом периоде прочность модифицированного цементного теста выше. Введение КМ сокращает продолжительность коагуляционного периода

структурообразования цементного теста, которая характеризуется интенсивным ростом прочности цемента в короткий промежуток времени (1-1,5 ч).

Показатель среднего размера пор 0,13 для бетона с КМ на порядок ниже размера пор бетона без добавок.

Морозостойкость бетона с КМ на 1-2 марки выше, чем у бетона без КМ.

В работе [18] приведены результаты использования в качестве микронаполнителей отходов бетона на гранитном и известковом щебне. Особый интерес представляет поверхностная физико-химическая и реакционно-химическая гидравлическая активность используемых наполнителей совместно с 1 % суперпластификатора С-3.

Установлена более высокая реакционная способность молотого бетона на известняке, обеспечивающая высокие прочности в начальные сроки твердения.

Оптимальная степень наполнения мелкозернистых бетонов минеральными добавками составляет 12,3 %.

Сотрудниками Белгородского государственного технологического университета исследовались мелкозернистые шлакобетоны. Активация шлака, который по химическому составу относится к низкоосновным $M_{осн}=1,09-1,13$, производилась портландцементом, жидким стеклом, гидратной известью и смесью гидратной извести с полугидратом сульфата кальция.

Оптимальные соотношения шлакового вяжущего и заполнителя в виде доменного гранулированного шлака с $M_k=2,5$ подбирались с в/ц для полусухого прессования (0,12) и для виброуплотнения с в/ц=0,3-0,33.

Ими установлено, что шлакобетоны мало восприимчивы к действию ЛСТ, С-3, что обуславливается низкой адсорбционной способностью указанных ПАВ на частицах шлака, поверхность которых содержит много отрицательно заряженных активных центров, вызывающих отталкивание анионов ПАВ. Кроме того, эти шлакобетоны отличаются повышенным распылом при достаточно низких водотвердых отношениях, т.к. низкоосновные шлаковые вяжущие вызывают эффект разжижения бетонной смеси благодаря взаимному

отталкиванию содержащих одноименно заряженных центров вяжущего и заполнителя.

Поэтому нет необходимости использовать пластифицирующие добавки.

Высокие показатели долговечности обусловлены образованием низкоосновных гидросиликатов кальция. Эти шлакобетоны имеют значительное преимущество перед обычными, т.к. шлаковый заполнитель обладает высокой реакционной способностью. Активизирующее действие таких разнородных добавок, как портландцемент, жидкое стекло, оксиды и гидроксиды кальция и магния, калия, натрия обусловлены тем, что все они при взаимодействии с водой выделяют в раствор гидроксильные группы, которые реагируя с полимерной кремнеземкислородной сеткой шлакового стекла, вызывают ее распад на более короткие фрагменты вплоть до ортосиликат ионов. Последние легко переходят в раствор, обнажая новые поверхности частиц шлака для гидратации. Основными продуктами гидратации являются низкоосновные гидросиликаты кальция, обладающие высокой связующей способностью [34, 41].

Повышению качества растворов и бетонов способствует использование модификаторов, активных минеральных добавок и наполнителей, армирующих волокон, новых технологических приемов и методов получения строительных композитов.

Наибольшее развитие получили высококачественные высокотехнологичные бетоны (HighPerformanceConcrete, HPC). Под этим термином объединены многокомпонентные бетоны с высокими эксплуатационными свойствами, прочностью, долговечностью, низкими коэффициентами диффузии и истираемостью, надежными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре, высокой химической стойкостью.

Высококачественные бетоны, приготавливаемые из высокоподвижных и литевых бетонных смесей с ограниченным водосодержанием имеют прочность при сжатии в возрасте 2 суток 30-50 МПа, в возрасте 28 суток 60-150 МПа,

морозостойкость F 600 и выше, водонепроницаемость W 16 и выше, водопоглощение < 1-2 %, истираемость не более 0,3-0,4 г/см². В реальных условиях прогнозируемый срок службы тонкого бетона превышает 200 лет.

Наиболее перспективное направление в технологии бетона является формирование структуры цементного камня, позволяющей значительно повысить комплекс физико-технических свойств бетона. В значительной мере эти задачи могут быть решены путем использования различных химических модификаторов, которые при введении в малых количествах существенно влияют на физико-химические процессы вяжущих и в результате на технологические свойства бетонов. Ныне в странах СНГ количество модификаторов, вошедших в перечень строительного каталога СК-4 «Химические добавки для бетонов и строительных растворов», превышает 80 наименований, но, к сожалению широкого применения, они не находят.

Наиболее широко в бетонах применяются модификаторы структурирующего, пластифицирующего действия, регуляторы твердения бетона, а также комплексные модификаторы полифункционального назначения.

Наиболее эффективными являются кремний органические соединения, использование которых позволило разработать бетоны высокой морозостойкости.

Использование полигидросилоксанов (олигомер ГКЖ-94, 136-41) позволили получить бетоны, как нормального твердения, так и пропаренные на цементах разного минералогического и вещественного состава морозостойкостью более 300 циклов.

Суперпластификаторы позволяют резко снизить продолжительность виброобработки, как правило, в 3-4 раза. Это позволяет исключить высококачественную вибрацию или заменить ее низкочастотным воздействием для улучшения распределения бетона в форме, снизить энергозатраты и трудоемкость, а также повысить качество конструкций.

Возможность регулирования водопотребности бетонной смеси при применении суперпластификаторов и значительного снижения водоцементного

отношения (до 20-25 %) обеспечивает получение высокопрочного бетона классов В 45 и выше, производство конструкций из высокопрочного бетона без наращивания объемов выпуска энергоемких цементов марок 550 и 600.

Для обеспечения строительства новым поколением композитов и бетонов необходимо интенсифицировать развитие цементной промышленности с созданием композиционных вяжущих, в том числе с уменьшением содержания клинкера, либо бесклинкерных вяжущих, с применением зол, шлаков и других отходов промышленности.

Необходимо создание химических модификаторов различного назначения и расширяющих добавок из техногенных отходов, ультрадисперсных активных минеральных наполнителей, пигментов, клеев и других материалов нерудной промышленности.

1.3 Анализ сырьевой базы южного региона КР для производства композиционных вяжущих веществ и бетонов

а) Карбонатные породы

В республике разведано более 30 месторождений известняка с общими запасами более 150 млн. т. Учтено значительное количество месторождений (239) и проявлений карбонатных пород. Они имеются во всех строительных зонах. Наибольшее количество месторождений и проявлений карбонатных пород имеется в Ошской области. На ее долю приходится примерно 40% от общего числа учтенных месторождений. На долю месторождений и проявлений карбонатных пород в Тянь-Шанской и Иссык-Кульской строительных зонах приходится соответственно 20% и 10% от общего количества месторождений.

Карбонатные породы в Кыргызской Республике имеют площадное распространение, нередко слагая отдельные стратиграфические горизонты большой мощности. Распространены они на северных склонах Кыргызского хребта, южном склоне западной оконечности хребта Кунгей-Ала-Тоо, северном склоне хребта Терскей-Ала-Тоо, южных склонах Таласского и

Чаткальского хребтов, юго-западном склоне Ферганского хребта и северных склонах хребтов Туркестано-Алая [30].

В зависимости от содержаний $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и терригенного состава карбонатных пород выделяются месторождения и проявления известняков - доломитов и их метаморфизованных разностей мергелей, известняковых туфов. Наиболее распространены месторождения известняков, которые отмечаются в осадочных толщах различного возраста. Месторождения мраморов и мраморизованных известняков приурочены, как правило, к зонам экзоконтакта интрузий гранитоидов протерозойского и палеозойского возраста. Месторождения мергелей развиты в отложениях неогена в предгорье Исык-Кульской, Джумгальской впадин, а также в мезо-кайнозойских отложениях Восточной Ферганы. Месторождения доломитов связаны в основном, с палеозойскими отложениями и отмечены в своем большинстве в Нарынской и Ошской областях. Единственное месторождение известковых туфов нижнеюрского возраста зафиксировано в Ошской области (Алтын-Даринское).

Учтены 219 месторождений и проявлений карбонатных пород, из которых 139- объектов известняков, пригодны для производства строительной извести, 37-цементного сырья, 12-флюса и, кроме того 21- объект доломитов и 10 мергелей. Промышленностью используются известняки для производства извести и цементного сырья.

Месторождения карбонатных пород распространены в Кыргызской Республике неравномерно. Значительная часть их 38,5 % находится на юге республики, 23,4 %- в Нарынской, 20,6 %- в Чуйской, 10,5 %- в Исык-Кульской и 6,9 % в Таласской областях.

На Юге Республики (Ошская строительная зона) наибольшее число месторождений карбонатных пород зарегистрировано в южных предгорьях Ферганской впадины. Здесь они группируются в основном вокруг крупных населенных пунктов: Сулюкты, Исфаны, Кызыл-Кии, Оша, Джалал-Абада и Ташкумыра.

Месторождения карбонатных пород лучше всего изучены в Ошской строительной зоне. Для нее характерно наибольшее число детально разведанных месторождений.

Значительный интерес представляет *Ошское месторождение известняков*, находящееся в 5 км к западу от г. Оша, в Карасуйском районе.

Общие запасы (тыс. т) по категориям: А 8900; В 13453; С 20859. Запасы, рекомендуемые к разработке открытым способом (тыс. т), по категориям: А 1252; В 2058; С 3311.

Озгурское месторождение мраморизованных известняков, расположенное в 9 км от железнодорожной станции Ош и связанное с ней асфальтированной дорогой. От ближайшего населенного пункта – села Озгур месторождение находится в трех километрах к северу [].

Известняки Озгурского месторождения слагают слой породы мощностью в 15-20м, который по окраске разделяется на три цвета: верхний характеризуется светлыми тонами от желтого до светлого серого цвета, средний – от серо – розового до розово-красного, а нижний – светло-серого цвета.

Мощность каждого слоя колеблется в 5-7 м. Известняки с поверхности до глубины 3-3,5 м затронуты выветриванием и сильно трещиноваты, поэтому они непригодны для получения блоков и распиливания их на облицовочные изделия.

Ниже известняки плотные, массивные, с выдержанными по простиранию и падению трещинами. Густота и ориентировка трещин предопределяет отработку блоков почти прямоугольной формы с объемом от 0,7 до 3,0м³ при выходе не менее 30% от горной массы.

Физико - механические характеристики известняков представлен в табл.1.1

Химический состав представлен содержанием в (%): SiO₂-1,67; Al₂O₃-3,57; CaO; -34,45-55,10; МаО -0,40-10,49; п.п.п. 29-17.

Водопоглощение составляет 0,5-2,3%. Наибольшая способность к водопоглощению объясняется не только наличием открытых пор, но и тем, что присутствующие в некоторых образцах глинистые минералы способны связывать значительное количество воды. Повышенная способность к водопоглощению у мергелистых известняков создает предпосылки к снижению морозостойкости этих пород, что наблюдалось при испытаниях.

Таблица 1.1– Физико-механические характеристики известняков

Материал	Ср.плотность кг/м ³	Пористость, %	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии, МПа			Коэф. размягчения	Истираемость, %
				в сухом состоянии	в насыщенном водой	После замораживания		
Известняк	2260	2,58	2,3-0,5	890	700	670	0,78	2,3

В результате испытания на морозостойкость некоторые образцы с минимальной средней плотностью 2220-2260 кг/м³ и пористостью 7,38-10,7% не выдержали 25 циклов замораживания. Количество таких образцов составило 6,3 % от общего числа испытанных на морозостойкость. В результате исследований установлено, что по физико-механическим свойствам известняки отвечают требованиям ГОСТ 9479 «Блоки из природного камня для распиливания на облицовочные изделия».

По химическому составу они отвечают требованиям, предъявляемым к сырью для производства воздушной извести. Декоративные свойства известняков определяются цветом и рисунком.

Известняки по своим свойствам относятся к декоративным облицовочным материалам. Они могут быть использованы в производстве плит и профильных деталей, применяемых для внутренней и наружной облицовки зданий и сооружений. Но вместе с тем, как показали испытания на истираемость, они не могут быть использованы для настила полов.

Горнотехнические и гидрогеологические условия месторождения благоприятны. Разведенные запасы имеют промышленное значение.

Озгурское месторождение известняков является перспективным для производства дешевых декоративно - облицовочных изделий, заполнителя для дорожного покрытия.

б) Месторождения глиежей

Ташкумырское месторождение глиежей (участок Сарыкамышский) расположено в 33 км от железнодорожной станции Уч-Курган, в 0,5 км к востоку от г. Ташкумыр, в Ноокентском районе Жалалабадской области, на абсолютных высотах 700-900 м.

Горелые породы на всей площади Ташкумырского месторождения представлены обожженными песчаниками, глинами и алевролитами. На месте выгоревших пластов угля встречаются прослойки оплавленных пород, шлаков и зоны (швы выгоревших пластов), мощностью до 10 см. Песчаники в результате обжига приобретают бурый, коричнево-красный, красный и розоватый цвета, крепость, неразмокаемость, трещиноватость. Хорошо обожженные разности песчаников, алевролитов и глин издают при ударе характерный металлический звук. В обожженных алевролитах и глинах встречаются своеобразные отдельности в виде шестигранных, слегка изогнутых, тесно прижатых друг к другу призм, толщиной от 0,1 см до 1 см. При изучении шлифов горелых пород Ташкумырского месторождения под микроскопом выделено три типа горелых пород:

1. Песчаники мелкозернистые алевроито-псаммитовой структуры.
2. Алевролиты алевролитовой структуры.
3. Глинистые породы пелитовой и алевролитовой структуры.

Общим для всех песчано-алевролитовых пород Ташкумырского района является кварцево-слюдистый состав цемента с примесью тонко-рассеянных гидрооксидов железа. Необожженные глинистые породы юрских отложений Ташкумырского месторождения имеют обычно смешанный состав, т.е. состоят

из минералов группы каолинита в смеси с гидрослюдами и пластическим материалом. В результате обжига глинистые минералы группы каолинита, принимают часто вид коллоидной, почти изотропной массы, также, по-видимому, за счет потери воды.

Глиеж Сулюктинского месторождения может быть использован как активная минеральная добавка в портландцемент. При повышении количества глиежа до 30-40 % возможно получение вяжущих М200-М300.

Установлено, что цементы с содержанием глиежа характеризуются более высокой прочностью как при тепловлажностной обработке, так и при автоклавировании.

Толщи глиежей встречаются на угольных месторождениях Кавакского бурогоугольного бассейна, на Таш-Кумырском, Кызыл-Кийском, Сулюктинском угольных месторождениях.

Кызылкийское месторождение глиежей находится в 5 км к юго-востоку от железнодорожной станции «Кызыл-Кия» во Фрунзенском районе. Химический состав представлен (%): CaO 8,94; MgO 2,22; SiO₂ 59,62; Al₂O₃ 12,08; Fe₂O₃ 4,75; ППП 9,06; 70% от общего количества проб имеют показатель активности 32,5-109,5 мг на 1 г добавки и могут быть использованы в качестве активной минеральной добавки (при введении их в количестве 15-20%) для получения пуццолановых портландцементов марок 400,500.

Выводы по 1 главе

-Для регулирования зернового состава цемента, структуры затвердевшего цементного камня, экономии портландцементного клинкера и решения спроса строительства на портландцемент, необходимым является выбор эффективных наполнителей с высоким модулем поверхности и модифицирующих добавок для композиционных вяжущих веществ.

- Наличие в Южном регионе КР значительного количества горных пород, получившие применение в промышленности нерудных материалов и горнодобывающей отрасли и образующиеся отходы при их добыче и

переработке является предпосылкой для использования в качестве заполнителя в бетон и наполнителя в композиционные вяжущие вещества, что способствует расширению сырьевой базы, повышению качественных характеристик бетона, созданию безотходной технологии производства бетонных изделий и снижению себестоимости.

- Использование в качестве активатора помола пластифицирующих добавок совместно с твердой породой и портландцементным клинкером будет способствовать механохимической активации наполнителей и одновременному снижению размера зерен клинкерных минералов и более полному использованию потенциальных характеристик клинкера.

Рабочая гипотеза: использование химически активных заполнителей, комплексных модифицирующих добавок, композиционных вяжущих веществ способствует повышению реологических свойств бетонной смеси и направленному структурообразованию с упрочнением контактной зоны заполнителя с вяжущим, с уплотнением и упрочнением структуры бетона и повышением его долговечности.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Характеристика сырьевых материалов, используемых в работе

При проведении экспериментальных исследований применялся портландцемент Кантского цементно-шиферного комбината характеристика которого приведен в табл. 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Физико-механические свойства портландцементов

Наименование материала	Нормал. густота, %	Тонкость помола, %	Сроки схватывания		28-сут. предел прочности, МПа	
			начало час, мин	конец час, мин	при изгибе	при сжатии
Портланд-цемент КЦШК	23,7	90	2,44	6,39	8,2	41,2

Таблица 2.2 – Минералогический состав клинкеров

№ п/п	Клинкер	Содержание минералов, %			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	Кантский	61	17	6	13

Химический состав клинкеров приведен в табл. 2.3. В качестве мелкого заполнителя в бетонах использовался природный песок, характеристики которого приведены в табл. 2.4, а его химический состав в табл. 2.3, а также песок, получаемый при дроблении каменных материалов.

В качестве наполнителя в композиционные малоклинкерные цементы были использованы тонкоизмельченная мука из гранита Кара-Кульского, известняка Ошского и глиежа Кызыл-Кийского месторождений, а также гипс Чангырташского месторождения, химический состав которых приведен в табл. 2.3 [59, 92, 106].

В качестве крупного заполнителя использовался щебень из гранита и известняка.

В работе использован суперпластификатор С-3, который соответствует требованиям ГОСТ 24211-2003.

Глениум-суперпластификатор на основе поликарбоксилатэфирных полимеров -характеризуется плотностью $1,10 \pm 0,02$ г/см³, содержанием ионов хлора: -0,01%, жидкой консистенции, прозрачного цвета.

Глиеж Кызыл-Кийского месторождения II расположен в 4 км к юго-востоку от железнодорожной станции Кызыл-Кия на абсолютной высоте 1110 м. Глиежи приурочены к нижней части разреза пород надугольной свиты юрских отложений. Поглощение глиежами извести составляет 16,96-39,78 мг на 1 г добавки. Балансовые запасы составляют по категориям: А – 629 тыс. т, В – 403,8 тыс. т, С₁– 32,9 тыс. т. [106].

Химический состав глиежа приведен в табл. 2.3. Глиеж характеризуется влажностью 0,3 %, твердость по шкале Мооса составляет 4-3.

Физико-механические характеристики песка и щебня из гранита, известняка приведены в табл. 2.4, 2.5 и 2.6.

При получении композиционных цементных вяжущих в качестве глинистой составляющей использовались суглинки Ошского месторождения, химический состав которых приведен в табл. 2.3.

Месторождение суглинков Ошское–VIII (282) расположено в Кара-Суйском районе, в 22км от ж.д.ст. Кара-Суу[106].

Продуктивные суглинки среднечетвертичного возраста залегают в виде пластообразной залежи на галечниках андижанской свиты. Мощность суглинков не выдержанная, изменяется от 1.1 до 19.8 м и в среднем по месторождение составляет 11.2 м. площадь их 850-900 x 350-400 м².

Суглинки от серого до желто-серого цвета, участками плотные, почти повсеместно загипсованные, слабо запесоченные, сильно пылеватые. Содержание песчаной фракции (0,06-0,5 мм) по большинству проб составляет 3-6 %, а пылеватой фракции (0,005-0,06мм) – 60-70 %.

Таблица 2.3 – Химический состав сырьевых материалов

№ п/п	Материалы	Содержание оксидов										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	ппп
1	Известняк Ошского месторождения	13,25	2,69	1,81	44,22	1,16	0,31	0,40	-	-	0,46	35,69
2	Клинкер КЦШК	21,98	5,04	4,11	65,27	-	1,57	0,65	-	-	0,12	0,16
3	Гипс Чангырташского месторождения	0,5	0,43	0,26	40,6	-	0,09	-	-	-	58,0	-
4	Гранит Кара-Кульского месторождения	59,07	16,76	9,4	2,91	0,56	3,46	4,59	0,63	-	0,06	2,55
5	Глиеж Кызыл-Кийского месторождения	64,25	22,64	3,86	1,54	1,44	-	-	0,66	0,1	-	6,29
6	Песок	59,01	14,44	3,53	-	3,05	2,55	2,51	-	-	6,9	-
7	ХОСР	70,93	6,92	0,73	-	12,67	0,03	0,82	-	-	0,67	7,23
8	Суглинок Ошского месторождения	48,1	12,53	4,25	13,35	2,35	2,18	1,78	-	3,79	0,35	13,70

Таблица 2.4 – Физико-механические характеристики природного песка Ошского месторождения

№ п/п	Истинная плотность, г/см ³	Средняя плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Пустотность, %	Гранулометрический состав										Прошло ч/з 0,16	Σ	Модуль крупности
					Размеры сит, мм												
					2,5		1,25		0,63		0,315		0,16				
					част.	полн.	част.	полн.	част.	полн.	част.	полн.	част.	полн.			
1	2,68	2,57	1,475	42	17,3	17,3	24,1	41,2	16,5	57,9	10,4	68,3	2,3	70,6	29,4	100	2,55
2	2,63	2,56	1,551	42	17,6	17,6	23,7	41,3	14,5	55,8	7,5	63,3	4,9	68,2	32,3	100	2,45
3	2,61	2,51	1,510	42	13,0	13,0	24,0	37,0	16,0	53,0	12,0	65,0	55,2	70,2	29,8	100	2,38
4	2,71	2,59	1,535	42	17,2	17,2	23,8	41,0	16,8	57,8	10,3	68,1	2,5	70,6	29,4	100	2,54

Таблица 2.5 – Физико- механические характеристики дробленых песков из местных каменных материалов

Наименование материала	Мкр	Полные остатки						Нас.плотн. г/см ³	истин.плотн. г/см ³	сред.плотн. г/см ³	Пустот. %
		2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	дно				
Дробленый известковый песок	4,3	61	24	9	3,5	5	0,5	1,49	2,47	2,45	39,1
		61	85	94	97,5	99,5	100				
Дробленый гранитный песок	3,16	38,5	11,5	16,5	11	6,0	16,5	1,4	2,6	2,5	44,0
		38,5	50	66,5	77,5	83,5	100				

Таблица 2.6 – Физико-механические характеристики щебня из гранита, известняка

Наименование материала	Крупность щебня, мм	Средняя плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Пористость, %	Пустотность, %	Содержание облепленных зерен, %	Водопоглощение	Потеря в массе после 25 циклов замор. и оттаив.	Марка щебня по прочности
Щебень из известняка	5-10	2,54	1,490	2,65	3,0	46,0	6,0	0,7	0,3	1200
	10-20	2,58	1,329	2,63	3,0	48,0	7,0	0,8	0,3	1200
	20-40	2,53	1,294	2,65	3,0	49,0	7,0	1,0	0,3	1200
Гранитный щебень	5-20	2,58	1,443	2,65	1,5	41,0	-	0,5	0,1	1200

По данным лабораторных испытаний суглинка классифицируются по ГОСТ 9169-75, как кислое глинистое сырье (Al_2O_3 от 11,26 до 12,58 %) с высоким содержанием красящих окислов (Fe_2O_3 от 4,38 до 6,06 %), малопластичные (число пластичности 2,52-5,08), грубодисперсные (зерен размером менее 0,001мм в среднем 15,64 %), со средним содержанием крупнозернистых включений.

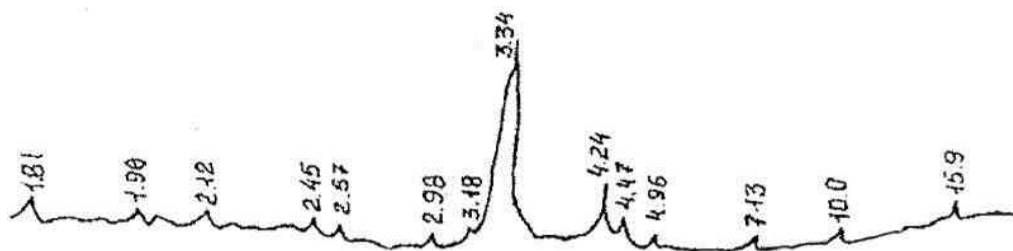


Рис. 2.1. Рентгенограмма суглинка

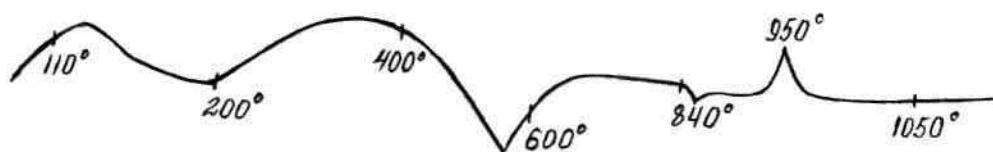


Рис. 2.2. Кривая дифференциально-термического анализа (ДТА) суглинка.

Анализ результатов рентгенографического анализа (рис. 2.1) показывает, что рентгенограмма суглинка в основном содержит дифракционные отражения (4,96; 4,47; 3,18; 2,57 Å), характерные для минералов гидрослюдистой группы. Отражения с межплоскостными расстояниями 7,13; 2,45; 2,12 Å – монтмориллонита 4,24; 3,34; 2,12; 1,81 Å – кварца

Термограмма (рис 2.2) представлена эндоэффектами при температурах 110- 600 °С, свидетельствующими о потере адсорбционной воды, находящейся в виде гидроксильных групп (ОН); эндоэффектом при 840° разрушения кристаллической решетки минералов и разложения карбонатов кальция, магния. Небольшой эндоэффект при температуре 950 и 1050

°Свызван появлением точечных расплавов и кристобаллита, силикатов и алюминатов кальция.

Состав бетонной смеси на портландцементе приведен в табл. 2.7.

Таблица 2.7–Составы и характеристика бетонной смеси

№ п/п	D _{наиб} крупного заполнителя	Подвижность смеси, см	Расход воды, л/м ³	В/Ц	Расход материала на 1 м ³ бетона		
					вяжущего, кг	мелкого заполнителя, кг	крупного заполнителя, кг
1	20	3,5	200	0,61	280	605	1155
2	20	5,0	200	0,66	300	605	1155
3	20	4,0	200	0,64	310	605	1155
4	20	3,0	205	0,73	280	625	1125
5	20	4,5	205	0,66	310	625	1125
6	20	3,0	205	0,64	320	625	1125
7	20	3,5	190	0,63	300	605	1200

Примечания: а) подбор состава был произведен из расчета получения бетона М200. Составы бетонов 1, 2, 3 приготовлены на известковом заполнителе, составы 5, 6- на гранитном щебне. В качестве вяжущего было использовано в составах 1, 2, 3- вяжущее с 10% наполнителя из известняка, 4, 5, 6- с 10% наполнителя из гранита.

Используемые в работе известняки Ошского месторождения характеризуются средней плотностью 2650 кг/см³, истинной плотностью 2,58 г/см³; P₀ - 0,74-4,21%; В-0,5-2,3%; R_{сж} -89 МПа.

Главным пороодообразующим минералом является кальцит, плотностью 2670 кг/м³, твердостью 3-4 по шкале Мооса. Примесями в известняке в незначительных количествах являются доломит CaMg (CO₃)₂, кварц, алюмосиликаты, магнезит.

Хвосты флотационного обогащения сурьмяных руд (ХОСР) – образуются после процесса обогащения руд содержащих до 1% сурьмы. Материал (огарок кремнистый) находится в виде дробленного камня размером от 5 до 50 мм.

Химический состав ХОСР приведен в табл. 2.3, минералогический состав представлен: двуокись кремния, карбонат кальция и глиноземнистый компонент, что подтверждается дифрактограммой (рис 2.3, 2.4).

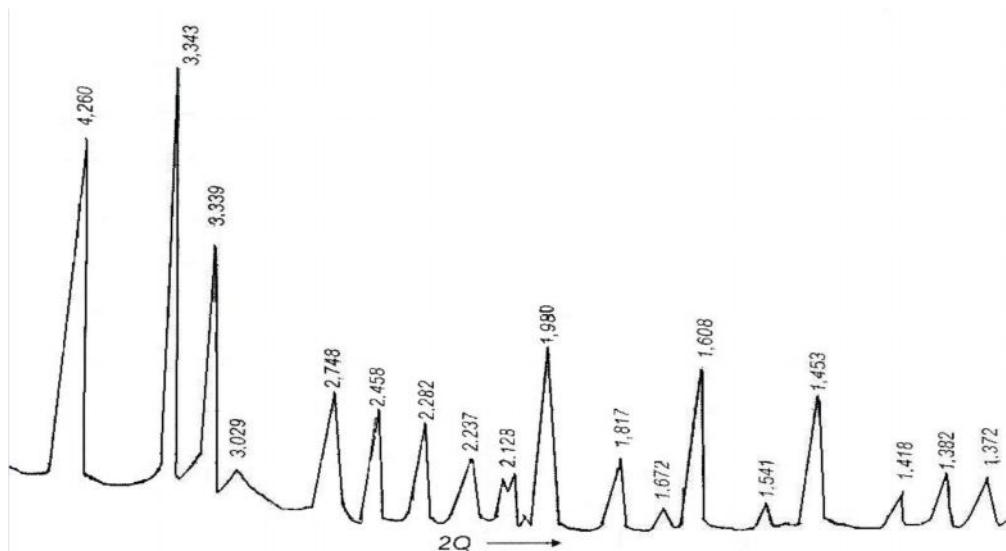


Рис. 2.3 Дифрактограмма исходного образца хвостов обогащения сурьмяных руд АО «КСК»

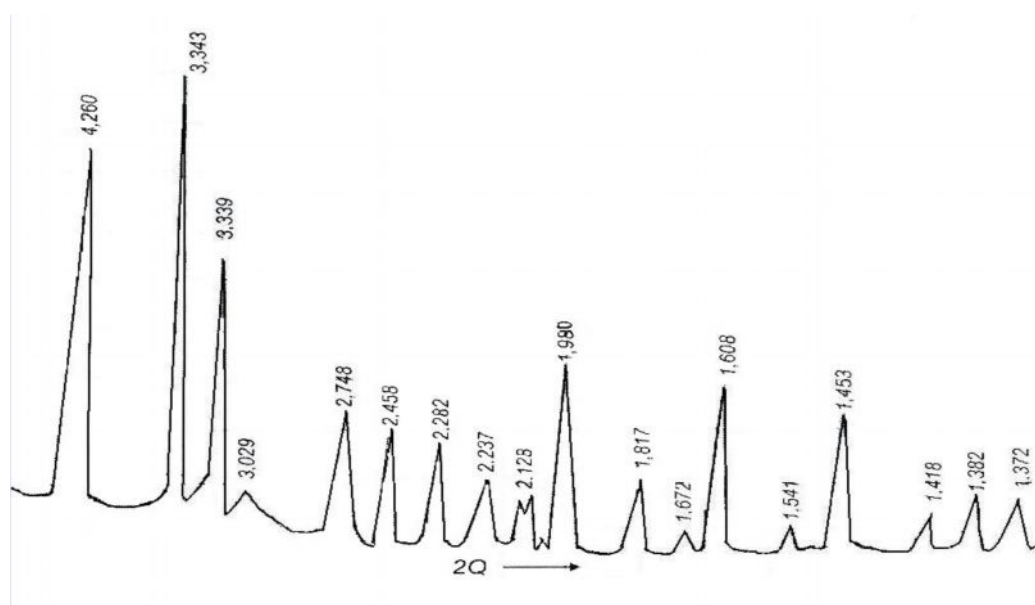


Рис. 2.4 Дифрактограмма образца обработанного концентрированной азотной кислотой

«Микрокремнеземконденсированный» ТУ 5743-048-02495332-96.

Основным компонентом микрокремнезема является аморфный диоксид кремнезема (87-92%), у которого истинная плотность равна $2,94\text{т/м}^3$, а насыпная – $0,2\dots0,3\text{т/м}^3$, удельная поверхность от 500 до $2500\text{ м}^2/\text{кг}$. Химический состав микрокремнезема представлен содержанием в (%): SiO_2 -96,95; Al_2O_3 -0,6; Fe_2O_3 -0,4; CaO -0,8; MgO -0,5.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что микрокремнезем состоит в основном из рентгеноаморфной фазы (рис.2.5). Кристаллическая фаза представлена кристаллическим кремнием $d/n=0,313; 0,192$ нм и карборундом $d/n=0,217; 0,154$ нм.

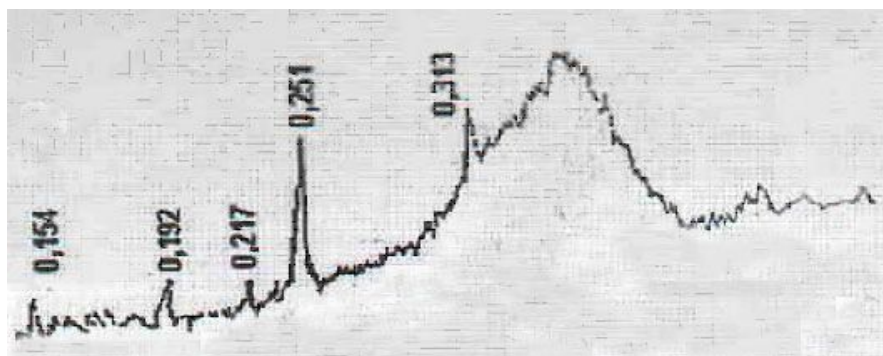


Рис 2.5. Диафрактограммы добавок: микрокремнезема

2.2. Методики проведения эксперимента

При проведении исследований была использована следующая техническая документация:

ГОСТ 310.1-76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения».

ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».

ГОСТ 6139-91 «Песок стандартный для испытаний для цемента».

ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия».

ГОСТ 8269.0-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний».

ГОСТ 8269.1-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы химического анализа».

ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний».

ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия».

ГОСТ 27006-86 «Бетоны, правила подбора состава».

ГОСТ 26633-2012 «Бетоны тяжелые и МЗБ»

ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. (СТСЭВ 3978-83)».

ГОСТ 10181-2014 «Смеси бетонные. Методы испытаний».

ГОСТ 23732-79 «Вода для бетонов и растворов. Технические условия».

Истираемость бетона определялась по ГОСТ 13087-81 «Бетоны. Методы определения истираемости».

ГОСТ 12730.5-84 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости»

Морозостойкость определялась согласно ГОСТ 1006.0.95.

Получение композиционных малоклинкерных вяжущих проводилось путем тонкого измельчения портландцементного клинкера, наполнителей, гипса и добавок до тонкости помола, соответствующей остатку на сите 008 8-10 %.

Удельная поверхность вяжущих и измельченных наполнителей определялась на приборе ПСХ-2[24, 40].

Кинетика роста прочности структуры твердеющего пластично-вязкого тела (пластическая или структурная прочность) характеризуется предельным напряжением сдвига дисперсной системы, определяемым по методу погружения конуса в твердеющую массу.

Цемент в количестве 10г затворяют нужным количеством воды, массу перемешивают 3-5 мин ложечкой и полученное цементное тесто помещают в металлическую чашу с $d=35-45$ мм и $h=8-10$ мм. Поверхность теста в чаше заглаживают ножом. Рычаг 2 прибора устанавливают в строго горизонтальное положение с помощью противовеса 5 (равновесное положение). Чашечку с исследуемым тестом устанавливают на подъемный столик 12 и поверхность теста приводят в соприкосновение с вершиной конуса 1. Далее ведут отсчет показаний индикатора 4. На тарелку устанавливают гирьки, постепенно увеличивая их вес. В результате возрастания нагрузки конус равномерно

погружается в тесто. Предельное напряжение сдвига (пластическую прочность) подсчитывают по формуле:

$$R_m = k \frac{P}{h^2} \text{ кгс/см}^2, \quad (2.1)$$

где k – константа прибора, зависящая от угла конуса при вершине;

P -нагрузка, действующая на конус, кгс;

H – глубина погружения конуса, см.

Прочностные характеристики композиционных малоклинкерных вяжущих определялись на малых образцах $2 \times 2 \times 2$ см, а затем согласно вышеизложенной технической документации определялись физико-механические свойства.

Подбор состава тяжелого бетона производился методом абсолютных объемов [13].

Определение гидравлической активности материалов по поглощению извести из насыщенного раствора проводилось по методике «Определение активности минеральных гидравлических добавок» [24].

Степень гидратации устанавливалась по методике определения химически связанной воды по потерям при прокаливании.

Отобранные образцы в количестве 10 г. прокаливали при температуре 1000°C .

Количество связанной воды определяется по формуле:

$$V_c = G_1 - G_2 / V * 100\%, \quad (2.2)$$

где G_1 -масса гидратированного цемента, г;

G_2 - масса прокаленного образца, г.

Степень гидратации определяется по формуле:

$$\alpha = V_c / V * 100\%, \quad (2.3)$$

где V - количество воды в бетоне, г;

V_c -количество связанной воды.

При изготовлении бетонов в качестве мелкого заполнителя использовался природный песок и дробленый песок из местных карьеров.

Для определения прочности сцепления вяжущего с заполнителем использовали метод растяжения образцов-восьмерок, содержащих в шейке квадратную пластинку из заполнителя.

Материал восьмерок выполняется из раствора на испытываемом вяжущем. Метод позволяет оценить адгезию вяжущего к шлифованной, пиленой, колотой поверхности, приближая результаты к реальным условиям сцепления вяжущего с заполнителем.

Образцы-восьмерки изготовлены в различных формах высотой 20 мм. в шейку формы вставляется пластинка из заполнителя толщиной 4-5 мм, остальное пространство заполняется раствором. После твердения в обусловленные сроки образцы извлекали из форм и испытывали на растяжение при помощи захватов прибора Михаэлиса в типовой разрывной машине, нагружая образец со скоростью (110,1) м/с. При разрыве отмечался характер разрушения: по материалу раствора или по контактной поверхности в процентах от площади шейки образца.

2.3 Методы физико-химических исследований

Для изучения особенностей сырьевых материалов использовали низкотемпературную дериватографию. Дериватографический анализ сырьевых материалов производился на базе лаборатории НАН КР [40, 20].

Основой дериватографического анализа является принцип совместного использования дифференциально-термического и термогравиметрического метода. Одновременное фиксирование температурной (Т) и дифференциальной (ДТА) кривых нагревания, простой (ТГ) и дифференциальной (ДТГ) кривых потерь массы исследуемого образца позволяют делать выводы о характере и интенсивности тепловых эффектов, о фазовых превращениях нагреваемого вещества и его минералогическом составе. Количественная характеристика протекающих процессов осуществляется с помощью термогравиметрического анализа.

Навеска материала составляла 10 г. Максимальная чувствительность весов при записи кривой потери веса составляла 0,2 мг на деление при навеске 0,2 г. Скорость нагрева электропечи регулировался программным устройством в пределах от 0,5 до 20 °С в минуту. Максимальные температуры нагрева – 150, 300, 600, 900 и 1200 °С. Кривая ДТА на дериватограмме служил целям качественного анализа, а кривые ДТГ и ТГ позволяли подсчитывать количество того или иного соединения в сложном по составу материале. Совместный анализ нескольких кривых значительно увеличивало разрешающую способность метода.

Исследование вяжущих материалов рентгеновским методом [83, 21, 91] направлено, главным образом, на определение состава и количества соединений, образующихся в том или ином продукте, а также дисперсности твердой фазы. Рентгенофазовый анализ сырьевых материалов производили в институте химии и химических технологий НАН КР.

Для определения фазового состава полученных цементов использовали рентгенографические исследования [40] клинкеров на установке ДРОН-2. Для этого образцы растираются до полного прохождения через сито № 008. Съемка дифрактограмм проводилась при комнатной температуре на медном ($Cu\ K\alpha$) излучении с никелевым фильтром (Ni), $i=20\text{ ма}$, $U=40\text{ кВ}$, $w=2^\circ$ в диапазоне от 6 до 64° . В результате расшифровки рентгенограмм определялись межплоскостные расстояния в кристаллических решетках.

Межплоскостные расстояния d_0 , соответствующие снятому в нормальных условиях, определялась путем нахождения величины угла 2θ , на высокотемпературной дифрактограмме и величины смещения $2\Delta\theta$.

Метод исследования на дифрактограмме ДРОН-2 дает возможность снимать дифракционную картину образца в нагретом состоянии, при которых производилась съемка. Дифракционная картина описывает состояние исследуемого объекта при температуре эндо- или экзотермического эффекта, зафиксированного на дериватограмме.

Величина смещения определялась из выражения:

$$2 \Delta \approx 2 \operatorname{tg} \frac{2\theta_0}{2}, (2.4.)$$

Следовательно, дифракционная картина расшифровывалась по значениям угла:

$$2\Delta\theta = 2\theta + 2 \operatorname{tg} \frac{2\theta_0}{2}, (2.5)$$

При построении кривой, на которой расположены значения углов $2\theta_0$, использовали величины смещения $2\theta_0$ и межплоскостных расстояний для минералов с известными значениями этих расстояний CaO ($d_0=2,402; 1,201; 1,45; 1,39 \text{ \AA}$). CaSO₄ ($d_0=2,778; 2,405; 1,201; 1,450; 1,390 \text{ \AA}$) и CaSO₄ ($d_0=3,490; 2,849; 2,328 \text{ \AA}$).

Значения межплоскостных расстояний, приведенных на высокотемпературных дифрактограммах, соответствовала значениям, характерным для минералов, снятых в обычных условиях.

2.4 Метод растровой электронной микроскопии

Для исследования структуры поверхности излома композитов нами использован растровый электронный микроскоп (РЭМ) марки "JoelJSM 840" с увеличением до 200000, разрешением 15 нм (150 \AA)[24].

Просмотр образцов проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ. Величины разрешения, достигаемые с помощью РЭМ при исследовании поверхности разрушения, позволили получить более ясное представление о характере структуры композитов.

Принцип растровой электронной микроскопии основан на сканировании электронного луча диаметром 10 нм в виде темного пучка электронов (зонд). По поверхности исследуемого образца точку за точкой и синхронной передачи сигнала на кинескоп. При попадании электронного луча в какую-либо точку образца происходит выбивание из его материала вторичных электронов.

Яркость изображений точки на экране кинескопа зависит от количества выхода электронов. Высокий выход электронов из образца дает светлую точку

изображения на экране, малый «выход» соответствует темной точке. В интервале между этими значениями «выходов» электронов наблюдаются серые точки разных оттенков.

Первичный луч (зонд) образуется в вакуумной колонке (электронная пушка) растрового электронного микроскопа. Электроны вылетают из накапливаемого катода и ускоряются электрически полем напряжением 1-50 кВт, с учетом ускорения катода луч фокусируется тремя электромагнитными конденсорными линзами и с помощью отклоняющих катушек сканируется по образцу.

Для наиболее объективной информации об исходном, в том числе структурном состоянии образцов из композитов, их, как правило, оставляют неочищенными, т.е. в том виде, в каком их поставляют для исследования.

Однако не всякий материал пригоден для непосредственного исследования с помощью РЭМ. Так как исследуемый образец должен быть электропроводным, то на непроводящие материалы перед просмотром наносят на исследуемую поверхность плотно прилегающий слой серебра или другого металла (металлизация распылением). Для просмотра в сканирующем электронном микроскопе на изломы исследуемых образцов размером 10x20 мм напыляли слой серебра 150 Å, т.е. слой, который абсолютно не введен в этом микроскопе и не влияет на общее представление об исследуемой структуре.

При исследовании структуры в производстве композитов весьма важно получить равномерность распределения частиц наполнителя по всей толщине образца. Фактографический анализ по методу РЭМ позволяет дать основные положения особенностей микроструктуры композитов, не исследуемых ранее.

2.5 Метод математической обработки результатов исследований

Из методов оптимизации исследований [2, 28, 33] в последнее время наиболее широкое распространение получили метод планирования экспериментов и метод конечных элементов. Первый из них применяют для оптимизации экспериментальных исследований, что позволяет при

ограниченном числе опытов получить значительную информацию и математическую модель процесса. Вторым методом используют для аналитических исследований и, в частности, в области строительных материалов для исследования напряженно-деформированного состояния материала, работающего под нагрузкой.

Во многих экспериментальных исследованиях при проведении опытов ставят целью найти закономерности между оптимизируемыми величинами и варьируемыми факторами. Оптимизируемыми величинами для строительных материалов обычно являются их технические свойства, такие, как прочность, водопоглощение, морозостойкость др. Варьируемыми факторами являются факторы, которые изменяются в процессе проведения опыта. Это могут быть составляющие добавки, температура обжига или параметры технологического процесса изготовления материала.

Условно эксперименты делят на пассивные и активные. Пассивным экспериментом является эксперимент, при котором, как правило, варьируют только одним фактором, сохраняя остальные на определенном постоянном уровне. Варьируемому фактору придают ряд значений с произвольными интервалами в изучаемой области. Результаты такого эксперимента анализируют путем построения графических зависимостей между оптимизируемыми величинами и варьируемыми факторами.

Активным экспериментом называют эксперимент, выполняемый по плану, в котором предусмотрены все варианты сочетания нескольких одновременно варьируемых факторов. Активный эксперимент иначе называют планированным. Планирование позволяет сократить объем экспериментальной работы получить с заданной надежностью точную математическую модель процесса в аналитическом или графическом виде.

Решение задач с использованием планирования эксперимента можно условно разделить на четыре основных этапа:

- постановка задач, выбор оптимизированных величин и варьируемых факторов;

- выбор плана эксперимента и назначение границ исследования;
- выполнение экспериментов по плану;
- обработка результатов, статистический и технологический анализы модели.

При постановке задачи изучают априорные (опытные) данные, приведенные ранее исследованиями. На основании этих данных выбирают как оптимизируемые величины, так и варьируемые факторы, которые должны быть независимыми друг от друга.

Успех решения экспериментальной задачи в значительной мере зависит от того, насколько удачно выбран план эксперимента. Применяют ортогональные, рототабельные, Д-оптимальные и другие планы.

Наиболее часто ортогональные (симметричные) планы, которым присущи минимальное число опытов, простота вычисления коэффициентов уравнения, описывающего изучаемый процесс, независимость коэффициентов математической модели (уравнения). План обычно представляет матрицу, которая охватывает изучаемую область. Планирование выполняют на двух уровнях – верхнем и нижнем и записывают на двух уровнях как 2^n . Как показатель степени при цифре 2 записывают число факторов, которое одновременно варьируется при проведении эксперимента. Третьим уровнем может быть нулевой, т.е. «центр» эксперимента, от которого отсчитывают верхний и нижний уровни. Еще два уровня появляются в том случае, когда за пределами исследуемой области для ее расширения выбирают так называемые звездные точки α .

Если примерно известна область, где находятся экспериментальные значения оптимизированных величин, эксперименты проводят в этой почти стационарной области. Она описывается, как правило, квадратичными моделями (полиномами второй степени). Вначале выполняют статистический анализ, а затем технологический анализ полинома.

Полином иногда исследуют на экстремум (тогда и задачу называют экстремальной). Но чаще, особенно при необходимости изучения нескольких

оптимизируемых величин, определяют условный оптимум, исходя из компромиссных требований, предъявляемым к оптимизируемым величинам. Такие задачи называют компромиссными.

При решении компромиссных задач наиболее важным является технологический анализ полученной математической модели. Он позволяет установить влияние на оптимизируемую величину не только изучаемых факторов, но также эффектов их взаимодействия. В ряде случаев становится возможным достаточно точный прогноз улучшения условий изучаемого процесса.

Исследования размалываемой способности материалов проводились в лабораторной шаровой мельнице. Мельница загружалась шарами общей массой 17 кг и проводился отдельный помол 7 кг гранита, известняка и глиежа. При этом порода размалывается до полного прохождения через сито 008.

Для глубокого изучения влияния основных рецептурных факторов композиционного вяжущего на основе местного сырья были проведены два 2-х факторных эксперимента с 9 точками плана. В композиционно вяжущем (Цемент + Гранит + Глина) варьируемыми факторами служили: X_1 - гранитная мука, %; X_2 - глина, %; цемент- остальное (табл.2.8)[2, 28, 33].

Контролируемые выходные параметры:

(Y_1) $\rho_{ист}$ – истинная плотность, г/см³; (Y_2) $\rho_{нас}$ – насыпная плотность, г/см³; (Y_3) $\rho_{обр}$, г/см³; (Y_4) – НГ, %; (Y_5) – тонкость помола, %; (Y_6) – начало схватывания; (Y_7) – конец схватывания; (Y_8) $R_{изг}$ – прочность пр изгибе после ТВО; (Y_9) $R_{сж}$ – прочность при сжатии после ТВО.

Таблица 2.8 – Уровни варьирования факторов

Уровни факторов	X_1 – гранитная мука, %	X_2 – глина, %
-1	10	5
0	25	10
+1	40	15

План и результаты эксперимента представлены в табл.2.9.

Таблица 2.9 – План и результаты двухфакторного эксперимента

№ п/п	План экспери- мента		$\rho_{\text{ист}}$ г/см ³	$\rho_{\text{нас}}$ г/см ³	$\rho_{\text{об.}}$ г/см ³	НГ, %	Тонк. пом., %	Сроки схватывания, час		Прочность после ТВО	
	x ₁	x ₂						нач.	кон.	R _{изг} МПа	R _{сж} МПа
1	+	+	3,1	1,04	2,25	21,0	95,6	3,45	4,21	3,27	15,93
2	+	-	3,1	1,022	2,24	22	94,0	3,65	4,33	3,19	12,96
3	-	+	3,07	1,08	2,2	22,8	91,8	3,33	5,17	4,8	27,8
4	-	-	3,037	1,09	2,19	22,5	96,4	3,75	5,33	5,1	27,1
5	+	0	3,095	1,095	2,22	23,0	93,0	4	5,83	2,5	11,8
6	-	0	3,06	1,105	2,2	22,5	93	2,83	4,58	4,96	23,8
7	+	+	3,0	1,095	2,25	23,0	96,6	2,08	4,35	2,5	12,05
8	-	-	3,05	1,025	2,23	23,5	93,4	1,25	6,5	3,2	14,6
9	0	0	3,04	1,02	2,26	23,5	97	1,83	5,33	2,74	12,67

Активность микронаполнителей определялась сразу после тонкого измельчения добавок методом поглощения извести из раствора.

Для выявления кинетики измельчения гранита при получении дробленого песка и муки гранитный щебень фр 5-10 и 10-20 в количестве 5 кг был подвержен дроблению в лабораторной щековой дробилке с зевом 5 мм с последующим измельчением в шаровой мельнице.

В первые 1,5 часа через каждые 30 мин. определялся гранулометрический состав полученного песка.

При дроблении гранитного щебня фр. 5-10; 10-20 % в щековой дробилке с зевом 5 мм образовался щебень с максимальным диаметром 10 мм и преобладающим содержанием фр. 5- 10.

Измельчение производилось в лабораторной шаровой мельнице.

После 30 минутного измельчения образовался песок с максимальным диаметром 2,5 мм, в котором преобладают зерна фр. 1,25;0,63.

Следующие 30 минут измельчения обусловили образование песка с максимальным диаметром 1,25 мм и преобладающим содержанием последующих фракций и т.д.

2.6 Оборудование и приборы, используемые при исследовании

1. Дробилка (лабораторная)
2. Мельница (лабораторная)
3. Сушильный шкаф типа СНОЛ-3,5 ТУ16-681.032-84
4. ДРОН-2
5. Дериватограф ОД-102 (максимальная температура нагревания 1000°С, скорость подъема температуры-10 град/мин.)
6. Поверхностемер ПСХ-2
7. Весы технические 1-го класса, модели ВЛТ-1 по ГОСТ 19491-79 с погрешностью взвешивания не более 0,05 г
8. Сито с ячейкой размером в свету 0,2 мм и 0,08 мм по ГОСТ 3584-76
9. Термометр со шкалой до 300 °С
10. Линейка стальная длиной 250 мм с ценой деления 1 мм ГОСТ 427
11. Чашка из коррозионностойкого материала вместимостью более 500 см³
12. Цилиндр с полированной внутренней поверхностью диаметром 50 мм и высотой 100 мм
13. Прибор Вика ОГЦ-1
14. Формы для образцов-балочек стандартные ФБС-1 и насадка с формами НБС-1 по ГОСТ 310.4-76
15. Виброплощадка лабораторная СМЖ-539 с механическим креплением для форм, предназначена для определения показателя жесткости бетонной смеси, изготовления на ней контрольных бетонных образцов, ГОСТ 10181-00, ГОСТ 10180-90.

Частота колебаний, 2900-100 колеб./мин;

Амплитуда колебаний $0,5 \pm 0,01$ мм.

16. Виброплощадка лабораторная типа СМЖ-539 предназначена для испытания цемента по ГОСТ 310.4-81.

Частота колебаний 3000 ± 200 колеб./мин;

Амплитуда колебаний $0,35 \pm 0,03$ мм;

Колебания вертикально-направленные.

17. Лабораторная пропарочная камера

18. Встряхивающий столик

19. Конус для определения подвижности

20. Индикатор для определения активности цемента (ИАЦ-04М)

Прибор обеспечивает определение активности портландцемента, шлакопортландцемента с минеральными добавками поставляемого отечественными производителями по ГОСТ 310.4-81.

Принцип действия прибора основан на измерении удельной проводимости водцементного раствора контролируемой пробы цемента, ее преобразовании в данные соответствующие активности контролируемой пробы цемента и их индикации в цифровой форме на дисплее электронного блока.

Технические характеристики:

Пределы определения активности цемента – 16...60 МПа.

Погрешность определения активности цемента +5%.

Продолжительность определения активности одной пробы цемента – не более 5 минут.

Поправочный коэффициент для цемента, поставляемого данным производителем, вычисляется по формуле:

$$K = M/N \quad (2.6)$$

где M – предел прочности при сжатии (МПа) полученный в результате испытаний по ГОСТ 310.4-81.

N – результат полученный при работе с прибором.

21. Комплект форм для определения дробимости щебня ФОД:

Прибор предназначен для определения коэффициента дробимости щебня (гравия) по степени разрушения зерен при сжатии (раздавливании) в цилиндре по ГОСТ 8269.0-97. Каждая форма состоит из стального цилиндра высотой 150 мм, внутренним диаметром 150 мм, со съемным дном и плунжером. Масса формы в сборе 10,9 кг.

22. Набор сит для определения грансостава:

-для мелкого заполнителя;

-для крупного заполнителя

23. Образцы восьмерки для определения адгезионной прочности.

24. Холодильник «Гренланд» для определения морозостойкости.

25. Прибор ЛКИ-3 для определения истирания.

26. Конический пластимер для определения пластической прочности.

27. Прибор для определения водонепроницаемости.

Выводы по 2 главе

- На основании результатов анализа химико-минералогического состава и основных физико-механических характеристик исходных сырьевых материалов (портландцементного клинкера, гипса, известняка, гранита, глиежа, суглинков, добавки-пластификатора) установлена возможность получения композиционных малоклинкерных вяжущих веществ и бетонов на их основе.

-Методики, принятые в исследованиях, обеспечивают достоверность полученных результатов. Использование метода экспериментально-статистического моделирования дает возможность оптимизации составов, обобщения и анализа получаемой информации.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Теоретическое обоснование разработки смешанных цементных вяжущих с использованием плотных каменных материалов

Известно, что смешанные цементные вяжущие получают путем тонкого измельчения наполнителей природного происхождения и техногенных материалов, и модифицирующих добавок, регулирующих свойства конечного продукта.

Использование наполнителей в составе смешанных цементных вяжущих способствует эффективному управлению технологическими свойствами, структурой и экономическими показателями материалов, а также при этом решается проблема ресурсо – и энергосбережения в производстве вяжущих веществ.

Широкая номенклатура тонкодисперсных материалов минерального природного и техногенного происхождения, используемые в качестве наполнителя, характеризуются как общими, так и индивидуальными особенностями, поэтому и закономерности влияния их на структуру и свойства вяжущих будут различаться.

Введение наполнителей изменяет межфазовый слой или структуру полного объема искусственных композиционных материалов, механические, теплофизические свойства, повышает долговечность, морозостойкость, жаростойкость, водонепроницаемость и т.д.

Происходит одновременное изменение комплекса свойств, т.е. наполнители оказывают полифункциональное действие на структуру и свойства композиционных вяжущих веществ.

Механизм и степень влияния наполнителей на структуру и свойства КВВ зависят от химико – минералогического и гранулометрического состава, структуры, фазового состояния, формы, дефектности, пористости, удельной поверхности, кристаллизационного средства, сорбционного и химического взаимодействия с элементами вяжущей системы.

Механизм и степень влияния наполнителей зависят также от технологии механохимической, термической активации.

Факторы, определяющие структуру и свойства КВВ приведены на рис. 3.1

Если проанализировать возможность использования гранита в качестве наполнителя в цемент, согласно схеме 2, то можно отметить по:

- 1Н гранит отличается равномернозернистой кристаллизацией с крупными, мелкими и средними зернами, малой пористостью ($P < 0,5\%$). Кристаллическое сродство с элементами вяжущего отсутствует.

- 2Н Химический состав представлен содержанием $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Минералогический состав гранита представлен кварцем (25-30%); полевым шпатом (35-40%); роговой обманкой (20-25%); слюдой (5-10%).

Гранулометрический состав образующейся гранитной муки при дроблении на щебень характеризуется содержанием частиц 50-160 мкм.

Распределение частиц наполнителя в составе цементной матрицы зависит от количества вводимой добавки.

-3Н Удельная поверхность наполнителя зависит от степени измельчения. При измельчении гранита, в котором кристаллы не скреплены цементирующим веществом, а связаны лишь сложным механическим переплетением, то первые трещины появляются в местах контакта зерен.

Возникающие в момент разрыва связей новая поверхность энергетически не насыщена и покрыта электрическими зарядами с большой поверхностной плотностью.

Наиболее активной является очень тонкая прослойка стеклофазы.

- 4Н Взаимодействие между отдельными частицами наполнителя невозможно. Установлено повышение сорбционной характеристики мелкоизмельченных частиц. Наблюдается повышенная адсорбция мельчайших частиц (пыли) к поверхности более крупных кристаллов.



Рис.3.1 Факторы определяющие свойства композиционных вяжущих

Наиболее слабым звеном является наличие частиц слюды, которые препятствуют сцеплению с цементным тестом.

На рис. 3.1 приведены факторы вяжущей матрицы, влияющие на свойства композиционных вяжущих, когда используется портландцемент М400 Д0. По гранулометрическому составу используемый цемент относится к грубомолотому, по минералогическому составу к алитовым (1Ц и 2Ц).

При указанных факторах вяжущей матрицы технологические факторы воздействия на свойства КВВ-это механохимическая активация (1Т). Механохимическая активация может быть осуществлена путем совместного измельчения прочной горной породы с пластифицирующими добавками, т.е. происходит совмещение наполнителя и добавки (2Т).

Третий фактор (3Т) -это условия твердения композиционных вяжущих, поэтому необходимо рассмотреть твердение в условиях тепловлажностной обработки и в нормальных условиях.

В южном регионе страны наиболее распространение получили карбонатные породы, граниты, базальты, глиежи.

Особый интерес представляют карбонатные породы – это плотные известняки, мрамора, мраморизованные известняки, известняки – ракушечники, известковый туф и т. д. при добыче и обработке которых образуются механогенные отходы, утилизация которых представляет значительный интерес.

Основными направлениями их утилизации является переработка на щебень и песок, используемые для получения бетонных изделий различного назначения.

Известняки метаморфизированные- относятся к горным породам, образовавшимся из первичных карбонатных пород – известняков, претерпевших глубокие изменения на стадии метатектонизма под воздействием высоких давлений (2000-3000 МПа), высоких температур (200-300⁰С), минерализованных растворов и горного стресса. Известняки имеют плотность 2200-2600 кг/м³, предел прочности при сжатии до 180 МПа.

Известно, что при измельчении карбонатных пород нарушаются отдельные химические связи в кристаллической решетке кальцита с образованием на поверхности частиц свободных атомных групп и радикалов, а также ионов с некомпенсированными зарядами, например Ca^{2+} и комплексных анионов $(\text{CO}_3)^{2-}$. Образующиеся при этом частицы - обломки кристаллической решетки являются сложными пространственными электрическими системами, которые взаимодействуют с внешней средой как сложные электрические поля.

Электрическое поле наиболее интенсивно возникает на первой стадии дробления, под влиянием которого свежесформированная поверхность минеральной части заряжается положительно (у кальцита, доломита) или отрицательно (у кварца и глинистых минералов).

При сухом помоле карбонатных пород повышается положительный потенциал поверхности и увеличивается количество адсорбционных центров в виде катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Частичное нарушение химических связей, вызываемое измельчением породы, приводит к появлению на поверхности частиц химических центров с повышенной активностью при взаимодействии с водой, щелочной средой и т.д. Создаются благоприятные условия для смачивания, адсорбции, растворения и получения в последующем конгломерата на минеральном вяжущем с необходимыми свойствами. Поэтому карбонатные породы относятся к наиболее активным заполнителям и наполнителям в цемент.

Установлена интенсификация твердения цемента с дисперсным поликристаллическим порошком из гранитных отсеков, содержащих в своем составе 2-3% глины. Это объясняется тем, что минералы каолинита, полевого шпата и кварца с их энергетически не компенсированной поверхностью, образуют пространственные структуры в стесненных условиях твердеющей системы, служат центрами кристаллизации и подложками, на которых конденсируются новообразования. При этом в организации более плотной и упорядоченной структуры существенная роль принадлежит в создании

коротких (более прочных связей) межчастичного взаимодействия цемента с мелкими фракциями кварцполевых шпатов.

Выше описанное является обоснованием для использования в качестве наполнителя для цементов карбонатных пород и гранита.

Таким образом, теоретически обоснован выбор карбонатных пород и гранита в качестве наполнителей в композиционные вяжущие вещества.

3.2 Влияние структурных особенностей каменных материалов на физико-механические свойства заполнителей из них

Заполнители в бетоне играют структурообразующую роль, т.к. создают жесткий скелет, воспринимают усадочные напряжения, повышают прочность и жесткость материала, ограничивают его ползучесть, увеличивают долговечность [53, 14, 15, 75].

К наиболее качественным заполнителям для бетона относится щебень, сырьем для получения которого служат изверженные породы типа гранита, габбро, диабаза, базальта и др. и карбонатные породы – известняк, мраморизованный известняк, мрамор, доломит. Физико-механические свойства заполнителя определяются структурными особенностями используемой породы [53, 75].

В южном регионе республики на заводах ЖБИ в качестве крупного заполнителя в основном используется гранитный щебень, на некоторых предприятиях – известковый. С целью расширения сырьевой базы и получения декоративных бетонов можно использовать глиеж, месторождения которых распространены в южном регионе.

Граниты – изверженные породы, образовавшиеся из расплавленной магмы, которая затвердела под поверхностью земли в условиях медленного охлаждения и высокого давления. Порода отличается хорошей кристаллизацией. Причем, кристаллическая структура характеризуется

крупными, средними или мелкими зернами, поэтому при дроблении гранита равномернозернистой структуры образуется высококачественный заполнитель.

Минералогический состав гранита представлен кварцем (25-30%), полевым шпатом (35-40%), слюдой (5-10%), роговой обманкой (20-25%) (табл. 3.1)[21, 31, 59].

Граниты обладают высокой механической прочностью на сжатие (120-250 МПа), высокой сопротивляемостью истиранию. Сопротивление растяжению составляет $\frac{1}{30} - \frac{1}{40}$ часть от сжатия. Они также характеризуются малой пористостью (П менее 1,5%), малым водопоглощением (В менее 0,5%) и высокой морозостойкостью [21, 31, 59, 92, 110].

Огнестойкость гранита недостаточная, т.к. он растрескивается при 600°C вследствие полиморфных превращений кварца.

Известняки – осадочные карбонатные породы, которые относятся к плотным и прочным разностям, состоящие из карбонатов кальция и магния (табл. 3.1). Средняя плотность известняков Ошского месторождения 2650 г/см³; истинная плотность 2,58г/см³; П=0,74-4,21%; В= 0,5- 2,3 %; R_{сж}= 89 МПа[21, 31, 92, 110].

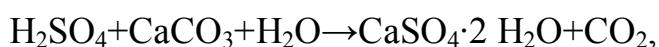
Таблица 3.1 – Физико-механические характеристики горных пород, используемых в качестве заполнителя

№ п/п	Порода	Минералогический состав	R _{сж} , МПа	Плотность, кг/м ³	В, %	Твердость по Моосу	Пористость, %
1	Гранит	Кварц, полевой шпат, слюда	110-120	2600-3050	0,3-0,4	6	1,2
2	Известняк	Кальцит, магнезит, кварц	89	2650	0,5-2,3	4,5	0,74-4,21
3	Глиеж	Кварц, кальцит, полевой шпат, обожженные глинистые минералы	-	2260	4,64	3-4	15,0

Главным породообразующим минералом является кальцит, плотностью 2670 кг/м³, твердостью 3-4 по шкале Мооса. Примесями в известняке в незначительных количествах являются доломит CaMg (CO₃)₂, кварц, алюмосиликаты, магнезит. Особенно вредной примесью может быть пирит FeS₂, легко разлагающийся на воздухе с образованием H₂SO₄ и ухудшающей физико-механические свойства известняка.

Известняк легко подвержен сульфатной коррозии, из-за чего не рекомендуется применять изделия из него в зонах действия промышленных предприятий. Но когда известняк служит заполнителем в цементном бетоне, он выполняет защитную роль по отношению к цементному камню: кислые растворы расходуются на реакцию с поверхностью заполнителя и общая коррозия замедляется [75].

При действии раствора H₂SO₄ с концентрацией выше 0,035 на поверхности зерен образуется кристаллический сросток новообразований по обменной реакции:



а на месте цементного камня формируется гелекристаллический слой из кальциевой труднорастворимой соли и аморфной кремниевой кислоты. В результате толщина разрушаемой зоны бетона с карбонатным заполнителем уменьшается, например, при действии 0,1 Н раствора H₂SO₄ за 42 дня в 3,3 раза быстрее по сравнению с бетоном на кислотостойком гранитном щебне. Наиболее сильно на известняк действуют растворы углекислоты.

Качественные характеристики известняка определяются свойствами породообразующего минерала: формой и размером частиц, дефектами структуры, типом химической связи.

Состав и структура каменных материалов влияет на гранулометрию отсева дробления, размолоспособность и физико-механические характеристики.

Известно, что куски, близкие по форме к кубу или тетраэдру, лучше для применения в бетоне, куски плоской формы значительно хуже, т.к. ломаются.

Форма щебня зависит от структуры каменной породы и от типа дробильного оборудования.

Характеристика крупных заполнителей из каменных материалов, приведена в табл. 3.2.

Таблица 3.2 – Характеристика крупных заполнителей из каменных материалов

№ п/п	Наименование параметров, показателей качества	Материал		
		гранит	извест- няк	глиеж
1	Содержание зерен пластинчатой и игловатой (лещадной) формы по массе, %	5	3,5	3,7
2	Марка щебня при сжатии в цилиндре	1200	1200	600
3	Содержание слабых зерен, %	0,5	7	2,1
4	Физико-механические свойства породы:			
	истинная плотность, г/см ³	2,65	2,56	2,26
	насыпная плотность, кг/м ³	1433	1325	1230
	пустотность, %	41	49	42,0
5	Водопоглощение, %	0,5	1	2,31
6	Потеря в массе после 25 циклов попеременного замораживания и оттаивания	0,1	0,3	0,71

Из приведенных в табл. 3.2 данных видно, что при дроблении известняка количество слабых зерен в нем гораздо больше, чем в гранитном щебне. Пустотность щебня из известняка составляет 49 %, пустотность из гранита 41 %.

Для выявления кинетики измельчения гранита при получении дробленого песка и муки гранитный щебень фр. 5-10 и 10-20 в количестве 5 кг был подвержен дроблению в лабораторной щековой дробилке с зевом 5 мм с последующим измельчением в шаровой мельнице. Результаты исследования приведены в табл.3.3

В первые 1,5 часа через каждые 30 мин.определялся гранулометрический состав полученного песка.

Таблица 3.3 – Кинетика измельчения гранита

№ п/п	Время измель- чения	Содержание остатка, %									Σ
		20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	дно	
1	Щебень (100%)	56,87	36,45	6,68	-	-	-	-	-	-	100
2	После дроблен.	-	26,6	34,1	9,37	6,26	8,29	4,54	3,13	7,71	100,
3	Измель- чение ч/з 30 мин	-	-	-	6,6	20,3	26,56	14,04	13,8	18,6	99,9
4	Повторн. Измель- чение ч/з 30 мин	-	-	-	0,5	3,35	25,5	24,0	21,8	24,7	99,9
5	Повторн. измель- чение ч/з 30 мин	-	-	-	-	0,15	10,50	25,6	40,3	23,5	100
6	ч/з 1 час	-	-	-	-	-	0,56	13,68	24,8	60,0	99,1
7	ч/з 1 час	-	-	-	-	-	-	3,03	27,5	69,4	99,9
8	ч/з 1 час	-	-	-	-	-	-	0,34	24,6	75	99,9
9	ч/з 1 час	-	-	-	-	-	-	0,14	22,6	77,2	99,9
10	ч/з 1 час	-	-	-	-	-	-	-	11,2	88,7	99,7
11	ч/з 1 час	-	-	-	-	-	-	-	4,0	95,9	99,9

После первичного дробления полученный материал содержит фракции 5-10, 10-20. Однако преобладающим является содержание крупных фракций 10-20 и 5-10 мм. Состав после дробления содержит фр. 5-10; 10-20 и около 30% песка.

Постепенному измельчению подвергаются сохранившиеся более крупные фракции. Полное измельчение (прохождение через сито 016) происходит по истечении 7,5 часов.

Из приведенных данных видно, что при измельчении в течении часа 25% материала соответствует фракции <0,16мм. Даже после дробления образуется 7,71% измельченной муки, через 0,5 часа измельчения ее количество составляет 18,6%.

По данным исследования установлен гранулометрический состав материала через каждый час измельчения, что имеет практическое значение. Для корректирования гранулометрического состава дробленого песка можно извлечь нужную фракцию по истечении определенного времени.

Последние три часа практически измельчается фр. 0,16. Процесс протекает замедленно: содержание фр. 0,16 изменяется от 22,6% до 4,0%. Поэтому для получения гранитной муки целесообразно измельчать породу в течении 3,5 часа, когда выход муки составляет 69,4%. Отсеянную фр. 0,16 (27,6%) можно использовать для корректирования гранулометрического состава дробленого песка.

Вышеизложенное показывает, что при механическом воздействии на породу разрушение происходит по контактам между минеральными агрегатами, в контактах между отдельными зернами. А по мере повышения дисперсности материалов повышается роль дефектности кристаллов.

Установлено, что магматическая порода с равномернозернистой структурой и массивной текстурой – гранит обеспечивает получение высококачественного крупного и мелкого заполнителя.

Свойства заполнителей определяются структурно – механическими характеристиками используемых горных пород и работой дробильного и помольного оборудования.

3.3 Исследование размалываемой способности наполнителей различного химико-минералогического состава

Научная концепция создания композиционных малоклинкерных вяжущих базируется на следующих положениях: соотношение между компонентами должно обеспечивать заданные свойства и долговечность;

компоненты должны иметь определенную тонкость помола (удельную поверхность), при которой обеспечивается оптимальная водопотребность, плотность и требуемые физико-механические свойства; улучшение и регулирование свойств вяжущего обеспечивается введением химических добавок[45, 46].

Согласно этой концепции композиционные малоклинкерные вяжущие должны представлять собой тонкодисперсную гомогенную смесь нескольких компонентов, которые должны обеспечивать рост прочности, долговечности сложившейся структуры и другие необходимые свойства.

При разработке составов композиционных вяжущих исходные компоненты должны быть доступны, надежны, дешевы.

Одним из основных требований, предъявляемых к компонентам при получении композиционных вяжущих, является тонина помола, обеспечивающая оптимальную водопотребность и другие физико-механические свойства. Поэтому выбранный в качестве наполнителя материал должен обладать приемлемой для технологического процесса помола размалываемой способностью[23].

Все твердые материалы характеризуются присущим им сопротивлением измельчению, причем на разных ступенях тонкого измельчения может быть различным в зависимости от макроструктуры и физических свойств.

Размалываемость твердых материалов характеризуется коэффициентом размалываемости. В практике производства цемента коэффициент размалываемости клинкера вращающихся печей принят за единицу, а размалываемость известняка колеблется в пределах 1,2-1,8[22].

Для проведения исследований были использованы гранит, известняк и клинкер Кантского цементно-шиферного комбината.

Исследования размалываемой способности материалов проводились в лабораторной шаровой мельнице. Мельница загружалась шарами общей массой 17 кг и проводился раздельный помол 7 кг гранита, известняка и

глиежа. При этом порода размалывалась до полного прохождения через сито 008.

Каждый час отбиралась проба из мельницы и определялась тонкость помола на сите 008.

Результаты исследований приведены на рис. 3.2.

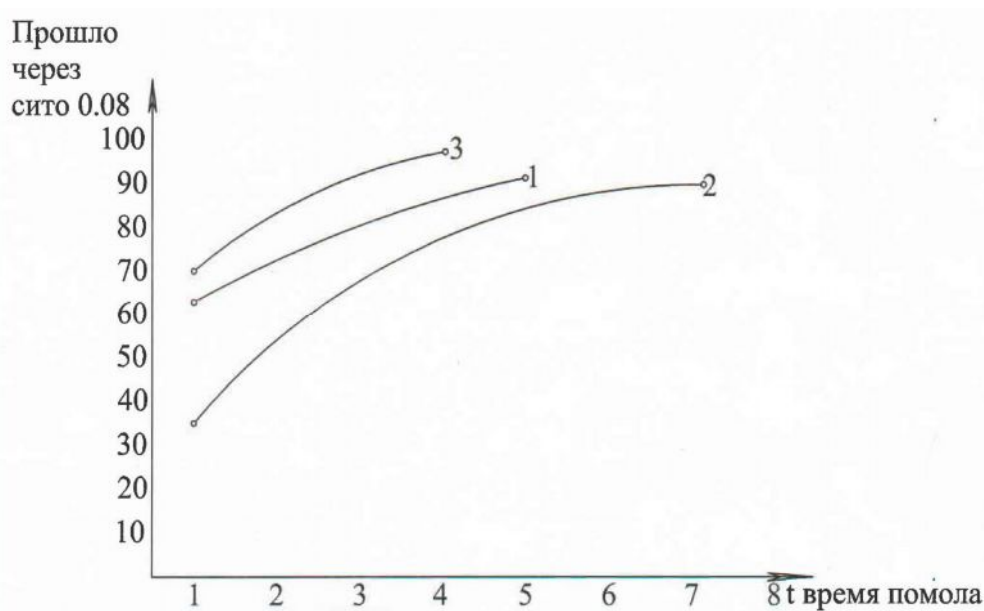


Рис. 3.2. Кинетика измельчения материалов:

1- известняка; 2- гранита; 3-глиежа.

Приведенные кривые характеризуют кинетику измельчения известняка, гранита и глиежа.

Размалываемая способность известняка выше, чем у гранита.

Уже через 1 час помола известняка через сито 008 проходит 64,2 %, тогда как гранита 34,8 %. Практически помол известняка можно завершать по истечении 4 часов, когда через сито 008 проходит 88,6 %. Аналогичное количество гранита проходит через сито 008 по истечении времени помола 7 часов (89,0 %).

Помол известняка свыше четырех часов неэффективен, так как дальнейший помол незначительно изменяет тонины материала (1-2 %).

По истечении 4 часов помола глиежа через сито 008 проходило 97,5 %. Коэффициент размалываемости гранита по отношению к известняку

составляет 1,7, а глиежа – 1. Коэффициент размалываемости рассчитывается по формуле:

$$K = \tau_{\delta} / \tau_{н}, \quad (3.1)$$

где τ_{δ} - время помола гранита до прохождения через сито 008 – 89 % материала; $\tau_{н}$ - время помола известняка до той же дисперсности.

На удельную поверхность размалываемых материалов особенно на морфологию частиц влияет генезис используемых материалов. Помол необходимо осуществлять до разрушения кристаллов, в результате чего происходит образование и размножение различных дефектов кристаллической решетки минералов. Это способствует интенсификации процессов твердения, повышению адгезии цементного камня к добавке [23].

Известно, что степень дефектности кристаллов не пропорциональна интенсивности помола. Вначале происходит разрушение агрегатов и минералов, соответственно кристалличность понижается. Но при дальнейшей дезинтеграции разрушение идет по дефектам и новообразованные кристаллы обладают более высокой кристалличностью, что ухудшит свойства вяжущего.

Поэтому для каждой мелкозернистой горной породы существует определенная оптимальная степень помола, при которой материал наиболее дефектен, имеет низкую кристалличность и с поверхности аморфизирован.

Гранит имеет полиминеральный состав и один из основных минералов – кварц имеет более низкую кристалличность, чем кварц Вольского месторождения [68, 75].

Горелые породы легко измельчаются, так как им характерно значительное содержание микрощелей, образующихся при пиропроцессах. Кроме того, графит, содержащийся в горелых породах, также способствует интенсификации помола. Однако повышение дисперсности горелых пород свыше оптимального снижает прочностные характеристики вяжущих [58].

В технологии измельчения известно, что использование поверхностно-активных добавок (ПАВ) способствует интенсификации процесса [22]. Согласно эффекту адсорбционного понижения прочности,

сформулированного П.А. Ребиндером [98], ПАВ сорбируются на образующихся в результате измельчения твердого тела новых поверхностях и понижают величину свободной поверхностной энергии. Работа образования поверхностей при этом уменьшается.

Суперпластификатор играет двойную роль – как интенсификатор помола, так и в дальнейшем модификатор свойств композиционных вяжущих при условии совместного измельчения наполнителя с цементом.

В работе в качестве ПАВ была использована добавка С-3. Добавка вводилась в мельницу в виде раствора. Количество добавки изменялось от 0,05 до 0,25 % от массы измельчаемого материала через каждые 0,05 %. Через каждый час помола определялась удельная поверхность молотого материала.

Для глубокого изучения процесса измельчения гранита с добавкой пластификатора был проведен 2-х факторный эксперимент с 9 точками плана. В процессе измельчения (добавка + время помола гранита) варьируемыми факторами служили: X_1 – добавка (С-3), %; X_2 – время помола гранита, ч. (табл. 3.4). План и результаты эксперимента представлены в табл. 3.5 [2, 28].

Контролируемый выходной параметр: Удельная поверхность $S (Y_1) \geq 2500 \text{ см}^2/\text{г}$.

По результатам эксперимента были рассчитаны коэффициенты математических моделей удельной поверхности, получены экспериментально-статистические модели (ЭСМ) (Y_1). С учетом ошибок эксперимента и расчета коэффициентов моделей они имеют вид (1).

Таблица 3.4 – Уровни варьирования факторов

Уровни факторов	X_1 – добавка (С-3), %	X_2 – время помола гранита, час
-1	0	1
0	0,15	3
+1	0,3	6

На рис. 3.3 показано, что при оптимальном времени помола гранита, удельная поверхность растет. С увеличением количества добавки (С-3), ($x_1=0,3$ %) удельная поверхность уменьшается $S = 2100 \text{ см}^2/\text{г}$.

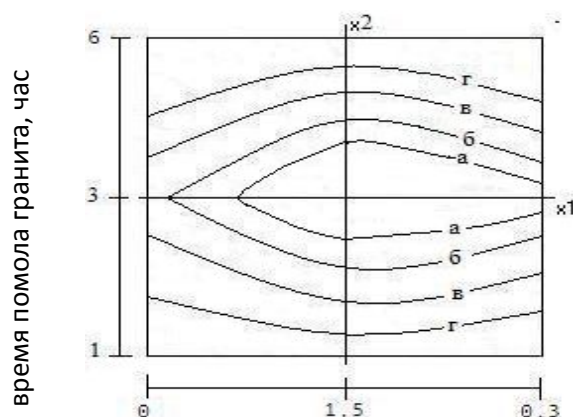


Рис. 3.3. Изолинии удельной поверхности гранита:

$$a = 2500 \text{ см}^2/\text{г}; \text{ б} = 2300 \text{ см}^2/\text{г}; \text{ в} = 2100 \text{ см}^2/\text{г}; \text{ г} = 1900 \text{ см}^2/\text{г}.$$

При количестве $X_1 = 0,05-0,15$ % добавки (С-3), и с увеличением времени помола $X_2 = 2-3$ ч. удельная поверхность увеличивается до $2500-3000 \text{ см}^2/\text{г}$.

$$S (Y_1) (\text{см}^2/\text{г}) = 2633,3 + 58,3 x_1 - 325 x_1^2 + 958,3 x_2 - 475 x_2^2 - 37,5 x_1 * x_2 \quad (1)$$

Предварительный анализ модели удельной поверхности (1) показал, что при измельчения гранита добавка С-3 положительно влияет на процесс помола ($b_2 = + 958,3 x_2$).

Исследование интенсифицирующего действия С-3 на процесс помола гранита показало, что при введении минимального количества С-3 (0,05 %) рост удельной поверхности составляет 12,5-20 % в зависимости от конечной дисперсности материала. Наиболее эффективно использование добавки С-3 в количестве 0,05-0,15 %, при котором удельная поверхность материала составляет $2500-3000 \text{ см}^2/\text{г}$.

Таблица 3.5 – План и результаты двухфакторного эксперимента

№ опы та	Матрица базисных функций						Рецептура		Результаты эксперимент а Y= S, см ² /Г	Расчет сумм (ijY), j>i ≥ 0				
	План		x ₀	x ₁ ²	x ₂ ²	x ₁ *x ₂	До- бавка (С-3), %	время помо- ла граница, час		x ₁ Y	x ₂ Y	x ₁ ² Y	x ₂ ² Y	x ₁ *x ₂ Y
	x ₁	x ₂												
1	-	+	+	+	+	-	0	6	2800	-2800	+2800	2800	2800	-2800
2	0	+	+	0	+	0	0,15	6	3100	0	+3100	0	3100	0
3	+	+	+	+	+	+	0,3	6	2800	+2800	+2800	2800	2800	+2800
4	+	0	+	0	0	0	0,3	3	2400	+2400	0	2400	0	0
5	+	-	+	+	+	-	0,3	1	950	+950	-950	950	950	-950
6	0	-	+	0	+	0	0,15	1	1200	0	-1200	0	1200	0
7	-	-	+	+	+	+	0	1	800	-800	-800	800	800	+800
8	-	0	+	0	0	0	0	3	2200	-2200	0	2200	0	0
9	0	0	+	0	0	0	0,15	3	2650	0	0	0	0	0
	(01) = 0	(02)= 0	(00) =9	(11) = 6	(22) =6	(12)= 0			(0Y)= 18900	(1Y)= 350	(2Y)= 5750	(11Y)= 11950	(22Y)= 11650	(12Y) = - 150

3.4 Активность свежемолотых частиц наполнителей

Для свежемолотых частиц определенной характеристикой является поверхностная энергия (активация) [22, 23, 24, 27, 30]. Дальнейший переход к термодинамически устойчивому состоянию способствует адсорбции и налипанию тонкоизмельченных частиц к поверхности кристаллов.

При этом повышается контактная зона вяжущего с микронаполнителем, который играет роль ускорителей твердения – кристаллических затравок.

Для уточнения активации микронаполнителей после размолта нами определялась их активность по поглощению извести [24].

Активность по поглощению извести рассматриваемых добавок приведена в табл. 3.6.

Таблица 3.6 – Активность добавок по поглощению извести

№ п/п	Наименование микронаполнителей	Количество извести, поглощенной из известкового раствора в течение 30 сут. (15 титрований) в мг СаО на 1 г добавки
1	Глиеж	69,08
2	Известняк молотый	24,13
3	Молотый гранит	18,32
4	Молотый кварцевый песок	11,38

Как видно из приведенных данных, наиболее высокой активностью обладает глиеж [39, 78], т.е. горелые породы являются активными компонентами вяжущих, бетонов, т.к. образованные в процессе обжига каолиниты и гидроалюмосиликаты, содержащиеся в составе глиежа, интенсивно взаимодействуют с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Активность дегидратированных глинистых минералов зависит от строения кристаллической решетки и убывает от каолинита до гидрослюд.

Активность горелых пород не полностью выражается поглощением ими оксида кальция [58].

Г.И. Книгиной предложено горелые породы характеризовать величиной адсорбционной активности. Максимальную активность имеют породы, обожженные при 500-600 °С. Повышение температуры обжига до 800-1000 °С резко снижает их активность. Повышению активности горелых пород способствует наличие микропор и микротрещин. Высокая адсорбционная активность и адгезия с высокомолекулярным соединением позволяет отнести горелые породы к лучшим наполнителям в вяжущих, бетонах и других полиминеральных композициях.

Активность горелых пород по отношению к извести и гипсу можно характеризовать величиной глинитно-железистого модуля:

$$M = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2}, \quad (3.2)$$

В зависимости от этого модуля горелые породы разделяют на четыре группы активности (по Г.И. Книгиной).

Согласно химического состава глинитно-железистый модуль глиежа составляет

$$M = \frac{20,64 + 8,69}{58,61} \approx 0,5, \quad (3.3)$$

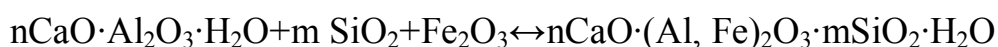
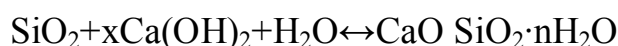
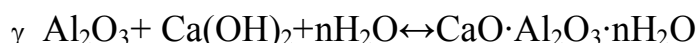
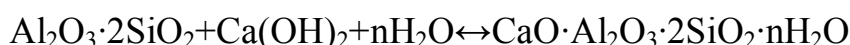
то есть, рассматриваемый глиеж относится к активным горелым породам (табл. 3.7).

Г.И. Книгина считает, что гидравлическая активность горелых пород обусловлена наличием в них активных компонентов: алюминатов в виде радикалов дегидратированных глинистых минералов и некоторого количества активного Al_2O_3 , активного SiO_2 и железистого компонента в виде растворимых Fe_2O_3 . Самообжиг пород при температуре 600-900°С способствовал получению этих веществ путем нарушения молекулярных связей водных алюмосиликатов и других минералов при дегидратации их, а также активации кварца за счет нарушения поверхности и диспергации частиц при пиропроцессах.

Таблица 3.7 – Классификация горелых пород по глинисто-железистому модулю

Группа активности горелых пород	М	Вещественный состав породы
Моноактивные	Менее 0,2	Крупнозернистые песчаники, карбонатные сланцы
Умеренно-активные	0,2-0,3	Мелкозернистые песчаники, алевролиты
Активные	0,3-0,45	Алевролиты, аргиллиты
Высокоактивные	Более 0,45	Аргиллиты,

Химическая активность глиежа может быть рассмотрена протеканием следующих реакций:



где $n = 3$; $m = 1-2$.

Следующим по активности является известняк (24,13).

При тонком измельчении известняка активация поверхности частиц происходит с частичным нарушением химических связей и образованием группы радикалов и свободных ионов с некомпенсированными зарядами катионов Ca^{2+} , комплексных анионов CO_3^{2-} , что способствует образованию основного карбоната кальция или гидрокарбоалюмината $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, выделяющихся в виде гелеобразных масс.

Активность молотого гранита составляет (18,32), а молотого кварцевого песка (11,38). Эта активность достигалась при помоле микронаполнителей до полного прохождения через сито 008, т.е. порядка 3000-3500 $\text{см}^2/\text{г}$. Разница в активности микронаполнителей можно объяснить, по-видимому, тем, что гранит представляет собой полиминеральную массу (кварц, полевой шпат, слюда), которые достаточно

инертны к извести. Однако в процессе измельчения породы, как было показано выше, полевые шпаты претерпевают более существенные изменения морфологии частиц, чем чистый кварц.

Таким образом:

- Установлено, что гидравлическая активность тонкоизмельченных добавок из горных пород зависит от генезиса, различного химико – минералогического состава, потенциала и наличия активных центров поверхности при измельчении и деформации кристаллической решетки минерала.

-Характеристика активности подтверждает, что тонкоизмельченный гранит, глиеж и известняк можно использовать в качестве наполнителей в композиционные цементные вяжущие вещества.

3.5 Исследование влияния наполнителей различного химико-минералогического состава и модифицирующих добавок на свойства портландцемента

Производство малоклинкерных механоактивированных вяжущих осуществляется помолом в регламентированных условиях портландцементного клинкера или товарного портландцемента с химическими модификаторами и минеральными добавками, вид и количество которых назначаются исходя из условий эксплуатации и с учетом оптимизации процессов гидратации и структурообразования.

Было исследовано влияние наполнителей различного химико-минералогического состава известковой, гранитной муки и измельченного глиежа на свойства портландцемента. Результаты исследований приведены в табл. 3.8 и на рис. 3.4, 3.5.

Введение наполнителей в состав портландцемента до 40 % способствует изменению его физико-механических свойств.

Нормальная густота и сроки схватывания цементного теста зависят не только от количества минеральной добавки в составе вяжущего, но и от ее гидравлической или пуццолановой активности.

Нормальная густота цементов с содержанием известняка 10-40% снижается с 24,0 до 20,7 %.

Таблица 3.8 – Влияние вида и количества наполнителей на свойства цементного теста и смешанного цемента

	Вид наполнителя	Количество наполнителя, % от массы цемента	НГ, %	Сроки схватывания		Предел прочности, МПа в условиях 28 сут. нормального твердения	
				Начало, ч мин	конец, ч мин	на изгиб	на сжатие
1	ПЦ М400	-	24,5	3,30	4,45	6,2	39,2
2	Известковая мука	10	24,0	3,35	4,50	6,2	39,5
3		15	23,0	3,40	4,55	5,01	38,3
4		20	22,5	3,55	5,05	5,03	37,8
5		30	20,8	4,05	5,10	4,95	36,8
6		40	20,7	4,10	5,30	4,4	35,4
7	Глиеж измельченный	10	25,5	3,5	4,25	5,4	40,0
8		15	26,5	2,50	4,40	5,3	38,5
9		20	27,0	2,35	4,50	5,1	37,3
10		30	29,5	2,20	4,55	5,3	33,8
11		40	30,0	2,00	5,20	4,4	29,3
12	Гранитная мука	10	24,5	3,85	4,50	6,6	40,4
13		15	23,3	3,45	4,55	6,2	39,2
14		20	22,4	3,50	5,07	5,9	38,1
15		30	21,2	3,55	5,12	4,0	28,2
16		40	20,8	4,05	5,15	3,2	21,3

Снижение водопотребности известковых цементов связано с пластифицирующим воздействием тонкоизмельченного кальцита. При добавке 30-40% добавки кальцита практически водопотребность цементного теста смешанного вяжущего стабилизируется.

В меньшей степени изменяется водопотребность гранитсодержащего цемента. Увеличение водопотребности смешанного вяжущего с глиежом связано с адсорбционными свойствами глиежа и особенностями его кристаллохимического состава, в результате цементные суспензии и пасты этого вида вяжущих обладают повышенной вязкостью и пониженным водоотделением.

Изучение реологических свойств цементных паст показало, что эффективная вязкость паст растет с увеличением количества минеральной добавки в составе смешанного глиежсодержащего цемента, особенно значительно при малых скоростях сдвига. Это происходит вследствие увеличения числа контактов между частицами в единице объема и повышения вероятности фиксации частиц в положении ближнего потенциального минимума с соответствующим ростом прочности контактов.

Сроки схватывания глиежсодержащих цементов ускоряются вследствие высокой активности глиежа и вышеописанными процессами.

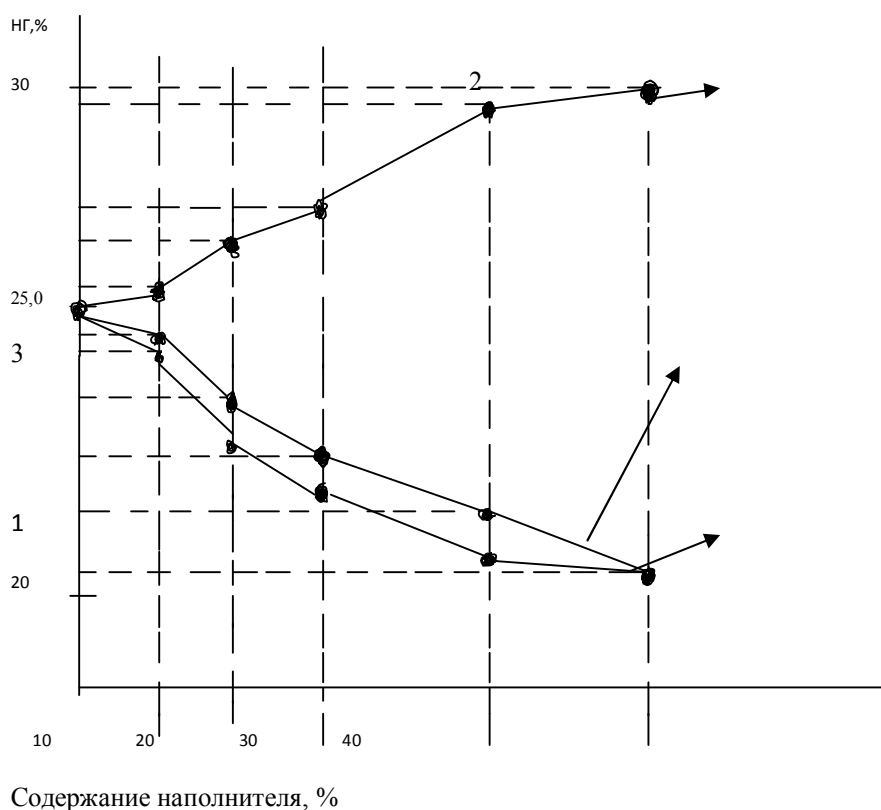


Рис 3.4 Влияние наполнителей на водопотребность вяжущих веществ: 1— известковой муки; 2— глиежа; 3— гранитной муки.

Прочность цементов с добавкой известняка и гранита остается высокой при добавке до 30 % (45,8 МПа). При увеличении количества добавки до 40 % марочная прочность цемента снижается на порядок (рис. 3.5 и 3.6).

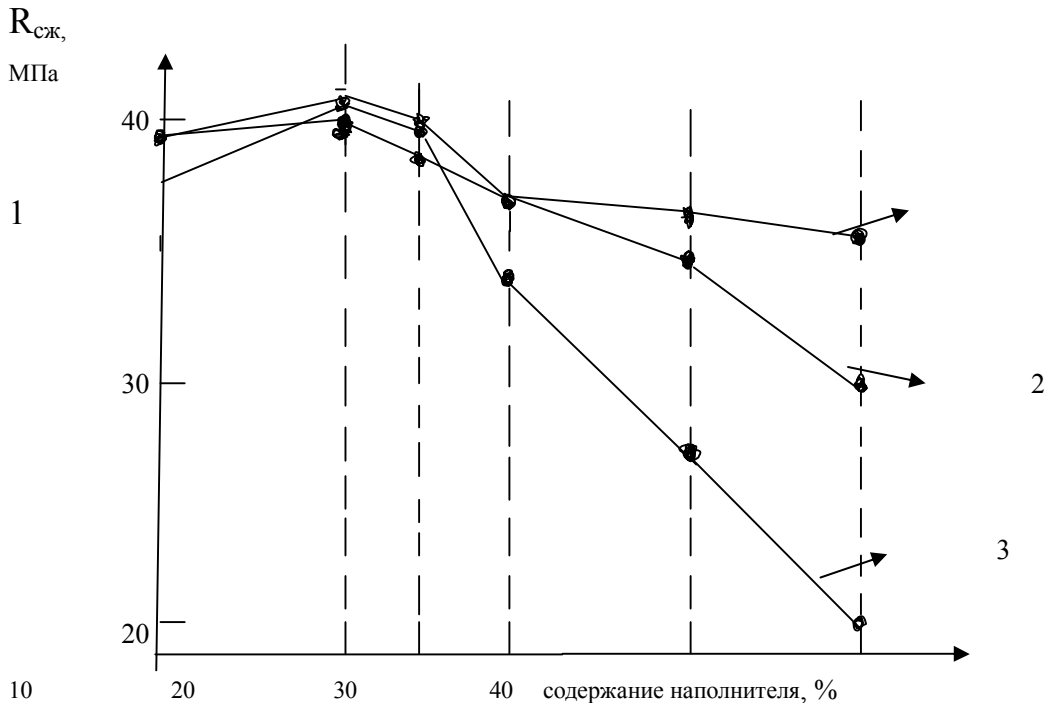


Рис. 3.5. Влияние наполнителей различного генезиса на прочность при сжатии портландцемента: 1 – известковой муки; 2 – глиежа; 3 – гранитной муки.

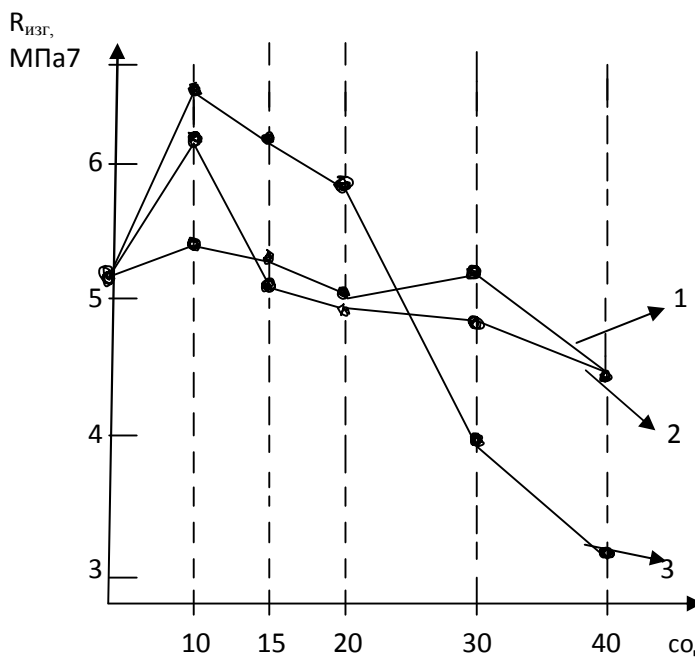


Рис. 3.6. Влияние наполнителей различного генезиса на прочность при изгибе портландцемента: 1 – известковой муки; 2 – глиежа; 3 – гранитной муки.

З – гранитной муки

Добавка глиежа свыше 20 % ведет к некоторому снижению прочности. При добавке глиежа до 30...40 % марочность цемента снижается на порядок.

Изучено влияние глениума с каменными породами при их совместном измельчении на свойства портландцемента.

Результаты исследования приведены в табл. 3.9, 3.10.

В табл. 3.9(сост.2) приведены результаты изменения свойств портландцемента при совместном измельчении с гранитом в течении различного промежутка времени (5, 7, 9 часов).

При совместном измельчении портландцемента с 30 % гранита в шаровой мельнице в течении 5, 7, 9 часов незначительно изменяется удельная поверхность, достигая 3600-3850г/см².

Выше было показано, что измельчение гранита до полного прохождения через сито 0,16 происходит в течение 7,5 часов, поэтому незначительная разница удельной поверхности материалов в течении 7 и 9 часов помола показывает о нецелесообразности длительного помола цемента с породой в шаровой мельнице.

В процессе измельчения в течение указанного времени нормальная плотность цементного теста незначительно повышается (23,8-24,5 %), однако остается в пределах требований ГОСТ к портландцементу.

Прочностные характеристики портландцемента с добавкой до 30 % гранитной муки остаются в пределах взятой марки (400).

Сроки схватывания изменяются незначительно. Начало схватывания несколько удлиняется, достигая 3,05-3,40 мин. Конец схватывания ускоряется тем интенсивнее, чем дольше длится помол вяжущих (5 ч; 4 ч, 50 мин).

Следующая серия экспериментов характеризует воздействие глениума (1 %) с гранитом на свойства портландцемента, при их совместном измельчении.

Таблица 3.9 – Совместное влияние гранита и химических добавок на свойства портландцемента

№ п/п	Состав, % цемент: гранит: добавка	Время измель- чения, час	Удельная поверх- ность, см ² /г	НГ	Сроки схватывания		ρ _{образ.} кг/м ³	Твердение				
					Начал о час, мин	Конец час, мин		Нормальные условия в возрасте суток, R _{сж.} , МПа			ТВО	
								1	3	28	R _{изг.} МПа	R _{сж.} МПа
1	100:0:0	-	3200	22	2:20	6:30	2280	5,1	12,5	33,6	4,75	24,01
2	70:30:0	5	3600	23	3:05	6:30	2250	4,8	11,8	33,1	4,46	23
		7	3800	23,8	3:49	5:00	2230	4,5	11,1	32,5	4,78	22,9
		9	3850	24,5	3:40	4:50	2240	4,0	10,5	31,2	4,81	20,5
3	70:30:1	5	3850	18	5:05	8:02	2240	4,2	10,6	31,4	4,34	20,6
		7	3900	19	5:12	7:07	2210	5,1	12,5	34,5	4,55	23,3
		9	3900	19,5	5:18	6:45	2100	5,6	12,7	33,8	5,563	24,2

Таблица 3.10 – Совместное влияние известняка и химической добавки на свойства портландцемента

№ п/п	Состав, % цемент: известняк: добавка	Время измель- чения, час	Удельная поверх- ность, см ² /г	НГ %	Сроки схватывания		ρ _{образ.} кг/м ³	Твердение				
					Начало час, мин	Конец час, мин		Нормальные условия в возрасте суток, R _{сж.} МПа			ТВО	
							1	3	28	R _{изг.} МПа	R _{сж.} МПа	
1	100:0:0	-	3200	22	2:20	6:30	2280	5,4	12,5	33,6	4,75	24,01
2	70:30:0	5	3100	23,0	3:40	5:16	2270	7,3	14,6	36,5	5,0	26,1
		7	3800	23,9	6:00	8:40	2270	7,9	16,2	40,6	5,3	29,0
		9	4800	24,5	6:30	9:00	2290	8,2	16,7	41,7	5,8	29,8
3	70:30:1	5	3200	16,5	7:04	9:20	2250	7,8	14,9	37,4	5,54	29,6
		7	4500	18,5	6:10	8:13	2170	8,3	16,6	41,4	5,19	34,4
		9	4600	18,5	6:56	8:08	2230	8,8	19,2	48,1	5,55	31,1

Глиениум оказывает интенсифицирующее влияние на помол материала. Удельная поверхность материала при 5 часовом измельчении составляет 3850 см²/г, а при 7 часовом 3900 см²/г.

Практически измельчение гранита с глиениумом можно завершить в течении 5 часов. При этом нормальная густота цемента составляет 18 %, однако прочностные характеристики цемента остаются в пределах используемой марки (М 400).

При измельчении цемента с 30% известняка изменяются свойства цемента (табл. 3.10)

При измельчении в течении 5 часов, удельная поверхность достигает 3100 см²/г, а при 7 часов-3800 см²/г; при 9 часов -4800 см²/г;

Нормальная густота известкового цемента несколько повышается, но остается в пределах, допустимых технической документацией (24,5 %).

Заметно повышаются прочностные характеристики (на 18- 20 % R_{изг} и 12-15 % R_{сж}).

Эффективно воздействует добавка 1 % глиениума совместно с 30% известняка при длительном измельчении (свыше 5 часов) табл. 3.10. Удельная поверхность повышается с 3200 до 4600 см²/г. Значительноснижается водопотребность цемента (НГ=16,5-18,5 %), т.е. полученный цемент можно отнести к разряду ВНВ (вяжущие низкой водопотребности).

Прочность на сжатие повышается на 20-25 %, на изгиб 10-15 %.

Таким образом, при совместном воздействии глиениума с 30% тонко измельченным известняком получены вяжущие низкой водопотребности.

Положительное влияние карбонатной пыли объясняется тем, что она играет роль микронаполнителя цемента, т.к. имеет с ним не только химическое сродство, но и близка по размеру частиц.

В табл. 3.11 сведены характеристики этих вяжущих.

При замене до 30% клинкера известняком совместно с 1% глиениума получены вяжущие повышенной прочности 37,4-48,1 МПа. Эти вяжущие

могут быть рекомендованы для получения бетонов на рядовых марках цемента.

Таблица 3.11– Характеристики ВНВ-70

№ п/п	Вид вяжущего	НГ, %	Удельная поверхность, S см ² /г	Пластич. проч. в конце схват. R _{пл} , МПа	Прочность образцов R _{сж} в твердевших нормальных условиях, МПа			Прочность образцов R _{сж} после ТВО по режиму, МПа	
					1	3	28	I	II
1	Портландцемент М 400 (исходный)	24,0%	3200	0,49	5,4	12,5	33,6	24,01	18,3
2	Известковый портландцемент	23,0%	3100	0,61	7,3	14,6	36,5	26,1	19,2
3	Известковый портландцемент +1% глиениум ВНВ -70	16,5%	3200	0,7	7,8	14,9	37,4	26,64	29,2
		18,5%	4500	0,75	8,3	16,6	41,4	34,44	34,8
		18,5%	4800	0,8	8,8	19,2	48,1	31,14	31,3

** ВНВ -70-обозначает содержание клинкера в цементе

Результаты измерения пластической прочности (предельного напряжения сдвига) теста нормальной густоты на основе ВНВ-70 с использованием известняка показывает, что индукционный период этого вяжущего короче, а прочность выше чем портландцемента. Изучение кинетики формирования структуры выявило два периода структурообразования: первый период- период коагуляционного структурообразования заканчивается через 2-3,5 ч с момента затворения теста. Введение микронаполнителя – известняка сокращает период коагуляционного структурообразования на 30-60 мин. Одновременно происходит увеличение адгезионной прочности коагуляционной структуры в 2-3 раза.

Второй период – период кристаллизационного структурообразования характеризуется интенсивным ростом прочности теста в сравнительно короткий промежуток времени (2-2,5).

Из результатов табл.3.11 видно, что при добавке до 30% известняка прочность образцов несколько выше прочности образцов из обычного портландцемента М400.

Нормальная плотность также снижается до 23%, что подтверждает пластифицирующее влияние тонко измельченного кальцита.

Совместное воздействие «глениума» и кальцита в процессе совместного измельчения способствует значительному снижению нормальной плотности (16,5%), что обуславливает рост прочности (37,4 МПа).

При более длительном измельчении смеси до 7 часов, нормальная плотность несколько повышается (18,5%), но происходит значительный скачок прочности (41,4 МПа), что можно объяснить повышением степени гидратации частиц цементного клинкера, так как произошло его тонкое измельчение.

Из приведенных особенностей процесса структурообразования ВНВ-70 с известняком видно, что образование коагуляционной структуры сокращается на 30-60 мин и происходит повышение ее прочности (повышение пластической прочности).

Дальнейший интенсивный рост прочности показывает об интенсификации кристаллизации структуры и о возможности сокращения сроков твердения при использовании данного вида вяжущего.

Образцы из цемента ВНВ -70 были пропарены при температуре 85⁰С по режиму 2-6-2 (I), а также по режиму (II) 2-4-2 при температуре 45⁰С. В табл. 3.11 в графе, где указаны характеристики прочности образцов, подвергнутых ТВО по режиму (I) и (II), характеристики прочности образцов ВНВ -70 при использовании обоих режимов практически одинаковы, тогда как образцы из чистого портландцемента (1) и из известковосодержащего цемента (2) характеризуются более низкими значениями: 18,3 МПа и 19,2 Мпа.

Таким образом, при использовании в составе бетонов ВНВ -30 с содержанием известняка с глинумом процесс твердения можно производить кратковременно и при более низкой температуре по режиму 2-4-2 при $t=45^{\circ}\text{C}$, что снижает расход тепла на ускорение процесса твердения.

Прочность контактной зоны и сцепление зерен заполнителя с цементным камнем играют исключительно важную роль в формировании структуры и свойств бетона.

Контактную зону цемента с заполнителем можно считать самостоятельным элементом структуры бетона. Свойства и структура контактной зоны зависят как от свойств заполнителя, так и свойств вяжущего, условий приготовления бетонной смеси, уплотнения, твердения. При недостаточной адгезии цементного камня к заполнителю, разрушение бетонов происходит по контакту цементного раствора и заполнителя, что связано с неполным использованием как прочности заполнителя, так и прочности вяжущего.

Адгезия цементного клея к заполнителям определяется многими факторами.

По мнению Фаррона [75] между цементным камнем и заполнителями существуют три вида связи: а) механическое сцепление за счет неровностей поверхности заполнителя; б) ионная связь за счет прорастания решеток цементного камня и заполнителей; в) капиллярная связь, обусловленная наличием жидкой фазы на границе цементный камень –заполнитель.

Им установлено, что сцепление цементного камня с кварцем обеспечивается только за счет капиллярных сил, т.к. при высушивании оно падает до нуля.

Сцепление с известняком и кальцитом осуществляется в результате взаимного прорастания камня и заполнителя.

Э.Р. Пинус [90] определил, что прочность сцепления цементного камня с шлифованными минеральными пластинками различного

минералогического состава оказалась различной (МПа): для известняка 0,72 0,84; кварца -0,017; гранита -0,012; лабрадора -0,01.

Т.Торвальдсон также пришел к выводу, что минералогический состав заполнителей оказывает существенное влияние на сцепление с цементным камнем и прочность бетона. Наибольшую прочность он установил в образцах на карбонатном песке[80].

В.Ф. Журавлев и Н. П. Штейерт [75] подтвердили, что сцепление между вяжущим и заполнителем обуславливается физико-химическими процессами и образованием в контактной зоне кристаллогидратов.

При работе цемента в бетоне одной из важных характеристик является его сцепление (адгезионная прочность) с поверхностью заполнителя.

В данной работе в качестве заполнителей используется гранитный и известковый щебень, нами было исследовано сцепление композиционных цементов с различным содержанием добавок с поверхностью известковой и гранитной плитки, имеющей шероховатую поверхность. Сила отрыва цементного камня от поверхности пластинки характеризует адгезионную прочность вяжущего (сцепление с заполнителем) [68].

Результаты исследований приведены в табл. 3.12 и рис. 3.7.

Таблица 3.12 – Влияние содержания добавок на адгезионную прочность ($R_{ад}$) портландцемента с поверхностью заполнителя

Вид наполнителя в цементе	Адгезионная прочность, кг/см ²					
	Содержание наполнителя, %					
	0	10	15	20	30	40
Без добавки	2,9/2,7	-	-	-	-	-
Известковая мука	-	2,9/2,8	3,1/2,9	3,2/3,0	2,8/2,6	2,6/2,3
Гранитная мука	2,9/2,7	2,8/2,7	2,6/2,5	2,2/2,1	1,8/1,6	1,6/1,2
Глиеж измельченный	2,9/2,7	3,0/2,9	3,2/3,0	3,4/3,2	3,2/3,0	3,0/2,9

В числителе приведены значения $R_{ад}$ с поверхностью известняка, а в знаменателе с гранитом.

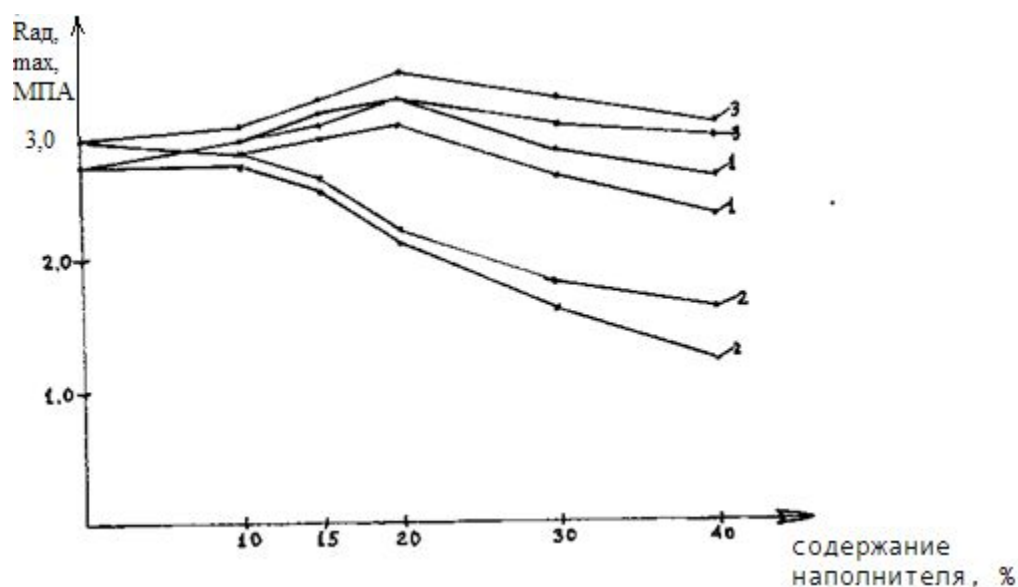


Рис. 3.7. Влияние содержания добавок на адгезионную прочность композиционных цементных вяжущих с поверхностью заполнителя:

2, 2 – адгезионная прочность гранитосодержащего цемента;

1, 1 – известкового портландцемента;

3, 3 – глиежсодержащего портландцемента.

Из результатов исследования выявлено, что добавка наполнителей из каменных материалов различной структуры в портландцемент оказывает неоднозначное влияние на адгезионную прочность вяжущего с заполнителем.

Сцепление портландцемента без добавки с поверхностью карбонатного заполнителя (2,9) несколько выше, чем с поверхностью гранитного (2,7), что объясняется активностью известняка.

У известкового цемента, с содержанием добавки до 20 % повышается адгезионная прочность до $3,2 \text{ кг/см}^2$, а затем идет ее снижение.

Известно, что адгезионная прочность зависит от химической активности продуктов гидратации цементов по отношению к заполнителю, наличия развитой и плотной коллоидной фазы в этих продуктах и отсутствия водоотделения при твердении цементов [68].

По мнению большинства ученых, оптимальное количество пылевидной фракции известняка положительно влияет на качество

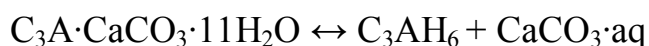
растворов и бетонов. В период формирования коагуляционной структуры вяжущей системы присутствие мелких частиц карбоната кальция способствует повышению количества коагуляционных контактов, что характерно для дисперсных микронаполнителей, устраняет вредное влияние водоотделения, препятствует седиментационным процессам [18].

Исследования показали, что характер взаимодействия между продуктами гидратации цемента и известняка обусловлен химическими и физико-химическими факторами.

Причем, если при гидратации C_3S , β - C_2S происходит только количественные изменения, то при реакции с алюмосодержащими фазами клинкера основным продуктом гидратации является гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК) состава $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$. Кроме того В.В. Тимашев и В.И. Колбасов обнаружили образование в системе $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot aq \cdot C_3A \cdot Ca(OH)_2$, а также гидрокарбоферрита на контакте с известковым заполнителем, причем основное значение имеет моногидрокарбоалюминат кальция $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$.

При затворении водой смеси C_3A и C_4AF с карбонатной добавкой, при условии, что размер зерен карбоната кальция находится в пределах 0-42 мкм, ГКАК является единственной фазой новообразований.

При наличии более крупных зерен образуется небольшое количество C_3AH_6 . Это соединение находится в неподвижном равновесии



Появление в составе новообразований гидрокарбоалюмината кальция, снижение за счет этого количества гидроалюмината кальция, прочные эпитаксиальные контакты срастания $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$, кристаллизация вторичного кальция в присутствии карбоната кальция в вяжущем показаны во многих работах [17].

Карбонатные частицы обладают способностью образовывать кристаллизационно-конденсационные контакты с новообразованием цемента.

Цементы с содержанием гранитной муки характеризуются более низким сцеплением с поверхностью заполнителя. Активность магматических пород определяется содержанием стеклофазы и количественным соотношением ее к кристаллической составляющей[53, 54]. В частности, рассматриваемая гранитная порода характеризуется невысоким содержанием стеклофазы и механизм гидратации определяется протеканием кислотно-основных реакций на поверхности частиц. Количественное содержание гелеобразных продуктов лимитируется содержанием клинкерных материалов, с чем и связано снижение адгезионной прочности цемента с повышением содержания гранитного наполнителя в цементе.

Цемент с добавкой глиежа характеризуется более высоким сцеплением с поверхностью заполнителя, что можно объяснить свойствами глиежа. Глиеж обладает отчетливо выраженными адсорбционными и структурообразующими свойствами, и улучшают адгезию к различным поверхностям, ликвидируя усадочные деформации[58].

В контактной зоне образуются гидросиликаты тоберморитоподобного типа, а также гидрогранаты с повышенным содержанием SiO_2 . Остроугольные кристаллы гидрогранатов и волокнистые гидросиликаты $\text{CSH}(B)$ при переплетении между собой, а также с клинкерными минералами создают монолитный сросток. Поэтому даже при содержании глиежа в цементе до 40 % адгезионная прочность цемента остается выше ее значения бездобавочного цемента (3,0 МПа).

Таким образом

-При использовании известковой породы до 40%, гранита до 20%, глиежа до 30% в качестве наполнителей обеспечивается достаточно высокие прочности

- При совместном измельчении портландцемента с 30% (известняка) с 1% глениума получены ВНВ (вяжущее низкой водопотребности с НГ16,5-

18,5), которые характеризуются ускоренными темпами структурообразования, повышением пластической и конечной прочности;

-Адгезионная прочность композиционных цементных вяжущих с наполнителями из каменных пород различной структуры и минералогического состава обусловлена особенностями физико-химических процессов гидратации в контактной зоне с заполнителем.

3.6 Влияние комбинированного наполнителя на свойства композиционных цементных вяжущих и физико-химические особенности их гидратации

На возможность активации твердения портландцемента с помощью глинистых добавок указывал М.М. Сычев [109].

Он указывал, что в ходе гидратации на сильных кислотных центрах глинистого компонента, обработанного при температуре 460 °С происходит процесс поликонденсации кремнекислородных ионов, приводящий к образованию свободного кремнезема, обеспечивающего повышение начальной прочности системы. Далее реализуется процесс пуццоланизации кремнезема гидроксидом кальция с образованием тоберморитоподобных гидросиликатов кальция.

Введение в состав портландцемента термически обработанных глинистых добавок дает возможность его активации на ранней стадии твердения.

В работе [38] рассматривается структурообразование вяжущих систем с малыми добавками из глинистых минералов.

Добавка глинистых минералов в интервале 0,1-6% от массы воды затворения увеличивает прочность цементного камня (бездобавочный

цемент) после тепловлажностной обработки(по режиму 3+3+3 ч, $t=80^{\circ}\text{C}$) в среднем на 20-40%.

Обладая химическим и структурным сродством с гидратными новообразованиями вяжущего, добавки глины являются подложкой, на которой конденсируются гидраты, образуя пространственную коллоидную структуру. Это дополнительная дисперсная структура внутри основной пространственной структуры из частичек цементного клинкера, покрытых гидратными новообразованиями, значительно ускоряет и изменяет ход процесса структурообразования, упрочняет коллоидную структуру и конденсационно – кристаллизационную, образующуюся на ее основе.

Добавка 4% гидрослюда и каолинита пластифицирует цементно – водные дисперсии, уменьшает деструктивные явления, обуславливают более интенсивный рост упругих характеристик.

Оптимальные добавки глинистых минералов приводят к увеличению количества гелеобразных и более окристаллизованных структур.

В структуру гелеобразных гидросиликатов входят ионы катионного обмена глины и ионы, образующиеся при разложении под действием температуры высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината.

На цементных образцах с глинистыми добавками наблюдаются большие количества относительно равномерно распределенных в объеме гелевидных масс, армированных кристаллическими образованиями портландцемента.

В данной работе для модифицирования свойств композиционных вяжущих с содержанием (20%) тонкоизмельченного гранита вводили глинистый компонент (суглинки)[71].

Суглинки по минералогическому составу содержат до 30% глинистых минералов (гидрослюда и каолинит), остальное представлено кварцем, полевыми шпатами, гипсами, кальцитом, гематитом и др. Отличительной особенностью местных суглинков являются их высокая карбонатность (до 20%).

Композиционные цементы готовились на ПЦ М 500.

Суглинок добавляли в количестве 5-15% из расчета, что в составе вяжущих глинистых минералов будет содержаться 0,15-4,15%.

Результаты исследования показали (табл. 3.13), что введение суглинка в состав гранитсодержащих композиционных вяжущих, повышает водопотребность цемента. С увеличением суглинка до 15 % нормальная густота цементов повышается до 28,5 %, что объясняется повышенной дисперсностью глинистой породы, сорбционной способностью глинистых частиц.

Кинетика изменения прочности цементов во времени показывает плавный рост прочности без промежуточного сброса. Однако наблюдается снижение прочности цементов с повышением в нем количества глинистой породы.

При добавке до 15 % суглинка прочность снижается на 15 % в сравнении с прочностью гранитсодержащего цемента, но остается в пределах марки 300.

Благодаря высокоразвитой удельной поверхности и степени дисперсности глинистые минералы обладают адсорбционной способностью и склонны к ионному обмену [34]. Поэтому при гидратации композиционных вяжущих с суглинком на поверхности частиц глинистых минералов протекают ионно-обменные процессы. Ионы Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , содержащиеся в жидкой фазе твердеющей массы, адсорбируются на поверхности частиц глинистых минералов и на их активных центрах образуются дополнительное количество низкоосновных гидросиликатов.

В результате тонкого совместного измельчения суглинка в составе композиционного вяжущего активизируются не только глинистые минералы (каолинит, гидрослюда) но и остальные составляющие суглинка, основным из которых является кальцит. Как было показано выше, кальцит активно участвует в процессе гидратации, образуя дополнительное количество новообразований в виде гидрокарбоалюмината, который повышает адгезионные свойства вяжущего.

Использование до 15% глинистого компонента (суглинка) в составе гранитсодержащих композиционных цементов устраняет деструктивные

процессы, происходящие при гидратации клинкерных минералов, так как образуется дополнительное количество гидросиликатов Са в гелеобразной форме, повышается плотность упаковки гидратированных зерен цемента, повышаются адгезионные связи вяжущего с заполнителем.

Вышеизложенное показывает возможность получения композиционных цементных вяжущих с использованием бинарного наполнителя (гранитной муки совместно с суглинком), которые характеризуются достаточно высокой прочностью, плотностью цементного камня и повышенными адгезионными свойствами, обуславливающими образование прочного контактного слоя и повышение технических и эксплуатационных свойств бетона.

Таблица 3.13 – Физико-химические характеристики композиционных цементов

№ п/п	Состав композиционного цемента, %			НГ, %	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, суток		
	П/Ц	Гранитная мука	Суглинок		3	7	28
1	80	20	0	20,8	5,3	20,3	41,2
2	75	20	5	26,0	3,5	16,0	34,8
3	70	20	10	27,0	3,0	15,6	32,4
4	65	20	15	28,5	2,8	14,5	30,6
Глиеж							
5	80	20	5	26,8	5,7	18,8	36,2
6	70	20	10	27,6	5,2	17,2	35,3
7	65	20	15	28,5	4,9	16,0	33,2

В составах 5, 6,7 табл. 3.13 вместо суглинка использовался глиеж совместно с гранитной мукой. Водопотребность композиционных цементов с глиежом изменяется также, как с суглинком, т.к. тонкоизмельченный глиеж обладает повышенной адсорбционной способностью. Характер изменения прочности почти идентичен, но несколько выше, чем с суглинком. Использование глиежа в качестве активной минеральной добавки в цемент общеизвестно [110, 58].

Рассматриваемые нами композиционные вяжущие отличаются малым содержанием клинкера, совместным содержанием гранита с глиежом. Поэтому

характер гидратации несколько отличается, что и обуславливает свойства цементного камня.

Были проведены исследования влияния условий твердения на прочность цементного камня, полученного на основе смешанных малоклинкерных цементов, полученных с добавкой суглинка и глиежа.

Результаты исследования влияния условий твердения на прочность смешанных малоклинкерных цементов приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14 – Влияние условий твердения на прочность смешанных цементов

№ п/п	Вид добавки	Кол-во	Активность цемента при условии твердения, МПа					
			нормальное твердение		пропаривание		автоклавирование	
			1 сут.	28сут.	1 сут.	28сут.	1 сут.	28 сут.
1	Суглинок	5	2,7	34,8	21,4	30,6	37,2	37,6
2	Суглинок	10	2,4	30,8	20,6	30,9	29,8	32,8
3	Глиеж	5	5,0	33,5	21,8	33,4	32,4	36,4
4	Глиеж	10	5,4	36,5	22,5	36,3	37,4	38,2
5	Глиеж	15	4,5	32,3	20,9	32,6	31,9	35,8

Скорость твердения составов с суглинком меньше, они продолжают набирать прочность после 28-суток.

Было установлено, что в условиях пропаривания [34] активность глин проявляется в основном в адсорбционном поглощении извести из раствора и лишь небольшая часть связывается в гидроалюминаты кальция C_3Al_3 в известково – каолининовых смесях, которые появляются лишь после 18 ч взаимодействия. Причем, в известково – каолининовых смесях образуется слабо закристаллизованное рентгеноаморфное вещество CSH (1).

Поэтому образцы с содержанием суглинка при пропаривании имеют практически такую же прочность, как при нормальном твердении.

Образцы с добавкой глиежа, имеют более высокую прочность, чем с суглинком, что объясняется более высокой гидравлической активностью глиежа [58].

Исследуемый глиеж относится к железистым горелым породам. По классификации, предложенной Книгиной Г.И. [58] по глинисто-железистому модулю (Мг.ж.) относится к активным горным породам.

Поэтому при взаимодействии с известью образуются гидрогранаты кальция с небольшим содержанием кремнезема и гидросиликаты кальция $CSH_{(1)}$. А при взаимодействии оксида железа (Fe_2O_3) установлено образование алюможелезистого соединения $C_3AH_3-C_3FH_3$, совместное наличие которого с гидросиликатами кальция $CSH_{(1)}$ определяет более высокую прочность образцов вяжущего с глиежом, чем с суглинком.

При этом положительно влияет высокая дисперсность порошка глиежа. Он не обладает гигроскопичностью в отличие от суглинка и не вносит в смесь вяжущего дополнительной влаги, агрегирующей частицы портландцемента.

Составы с глиежом быстро набирают прочность к 28-суточному возрасту, когда полнота реакций гидратации считается достаточной.

Активность смешанных цементов с суглинком и глиежом при пропаривании в 28-суточном возрасте имеет почти идентичные значения, как при твердении в нормальных условиях.

Прочность при автоклавировании возрастает, что объясняется глубиной протекания гидратационных процессов.

Известно [34], что гидротермальная обработка вызывает ослабление связи в кристаллической решетке каолинита (суглинка) между кремнекислотными тетраэдрами и атомами алюминия. При этом глинозем приобретает способность вступать в химическое взаимодействие с образованием гидроалюмината кальция типа $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$, а кремнезем – гидросиликатов кальция различной основности, что является причиной повышения активности.

Выше было показано, что активность глиежа составляет 69,08 м²/г и по существующей классификации активных минеральных добавок продукты неполного обжига глин относят ко 2-й группе (1 группу представляет тонкодисперсный аморфный кремнезем, 3-ю – стекловидные горные породы – вулканические туфы, трассы).

Наиболее высокой химической активностью по отношению к гидроксиду кальция обладают глиежи, шамот, цемянки. Поэтому влияние глиежа на прочность смешанного вяжущего несколько выше, чем суглинка. Хотя суглинок (глинистые минералы) играет роль пластификатора за счет его пластичности. В виду протекания ионно-обменных реакций между глинистыми минералами и средой реакции, где растворены ионы из цементной составляющей, образуется дополнительное количество гидросиликатов в гелевой фазе, которые в дальнейшем кристаллизуются. Повышается плотность упаковки гидратированных зерен цемента, синтезируется уплотненный цементный камень.

При добавке до 15% суглинка в качестве третьего компонента в состав смешанного вяжущего, содержащего 40 % гранитной муки, прочность снижается достигая марки 300.

На прочность глиносодержащего вяжущего оказывает влияние гигроскопическая влажность порошка суглинка, поэтому при производстве вяжущего следует производить совместный помол смеси с суглинком и после этого она должна идти на изготовление бетона.

Если измельчать суглинок отдельно, то со временем из-за высокой гигроскопичности увеличивается ее влажность, что приводит к замедлению твердения и снижению прочности вяжущего.

Глины состоят из мельчайших менее 0,001 мкм частиц глинистых минералов преимущественно слоистой структуры. Благодаря этому вода может легко проникать между слоями в кристаллической решетке минералов, раздвигая их с эффектом набухания. С этим же связана гигроскопичность высушенных глинистых материалов. Тонкоизмельченные

глинистые минералы склонны к ионному обмену, так как на обломанных краях кристалликов заряды некоторых элементов становятся незамещенными. Происходит замещение Al^{3+} на Si^{4+} , что также способствует ионному обмену. Благодаря этому улучшается протекание электрохимических реакций, диффузия растворенных продуктов при взаимодействии глин с жидкой фазой твердеющей массы.

В условиях автоклавирования повышаются скорость растворения глинистых минералов, как в суглинках, так и глинках. Увеличивается количество связанной извести. В течении 4 ч при температуре $175^{\circ}C$ глинистые минералы связывают до 60% свободной извести, содержащейся в растворе, а железосодержащие породы – до 80%.

В условиях гидротермальной обработки кремнезем, глинозем и железистая части глинистых материалов реагируют со свободной известью, изменяют фазовый состав цементного камня и определяют механическую прочность образцов в зависимости от минералогического состава и структурных особенностей глинистых пород.

Используемые в качестве наполнителя природные материалы известняк, глинки, гранит отличаются генезисом и основными физико-механическими характеристиками. Поэтому и характер воздействия их на процесс структурообразования цементного камня различен, чем и объясняется изменение прочностных характеристик малоклинкерных цементов.

Гранит относится к породам магматического происхождения, которые отличаются от осадочных большим разнообразием по составу, структуре, текстуре, а также сложностью самого состава.

Для того, чтобы изучить процессы гидратации композиционных вяжущих были приведены рентгенографические и термографические исследования продуктов гидратации, результаты которых приведены на рис. 3.8 и 3.9.

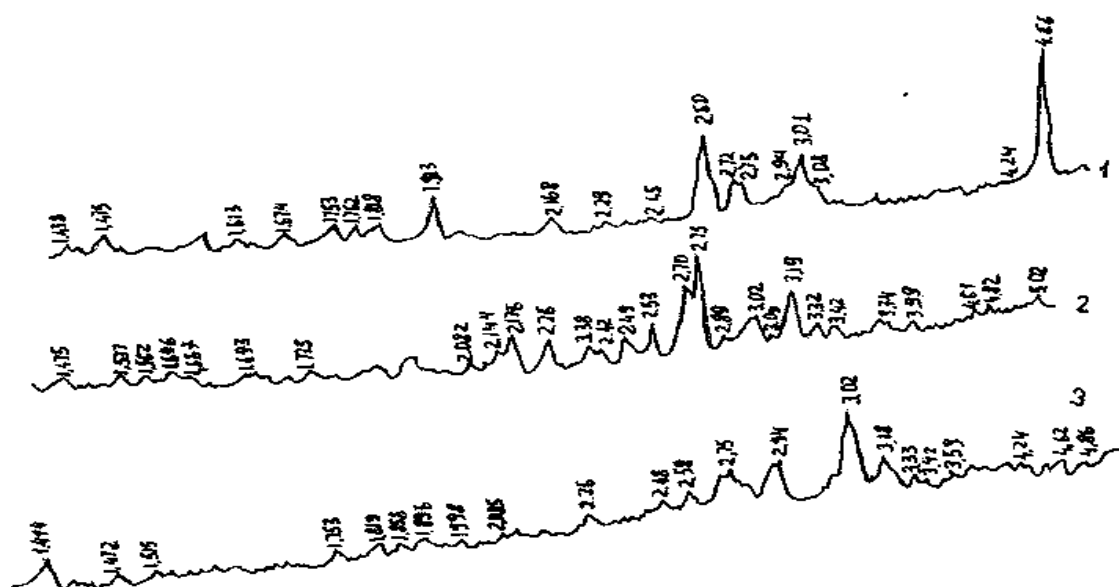


Рис. 3.8. Дифрактограммы образцов продуктов гидратации: 1-чистого портландцемента; с содержанием гранитной муки; 2-10 %, 3-20 %.

На дифрактограммах цемента с гранитом (рис. 3.8) наблюдаются отражения волокнистых гидросиликатов типа CSH(B) с $d=1,83$; $2,75$; $3,02$, а также низкоосновных гидросиликатов кальция с $d=1,537$; $1,66$; $1,83$; $2,25$; $2,77$; $2,94$; $3,02$, которые характеризуются более высокими прочностями, что подтверждает упрочняющее воздействие гранита на портландцемент.

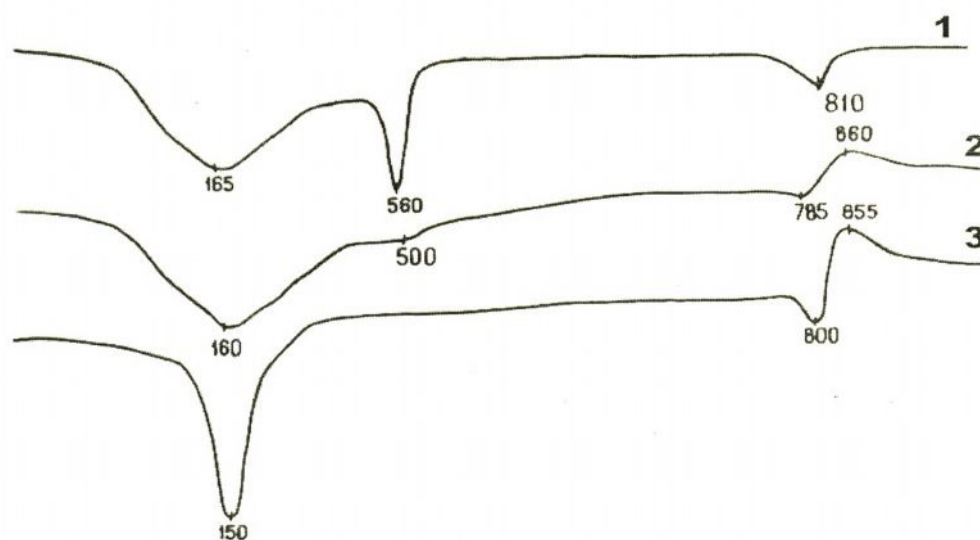
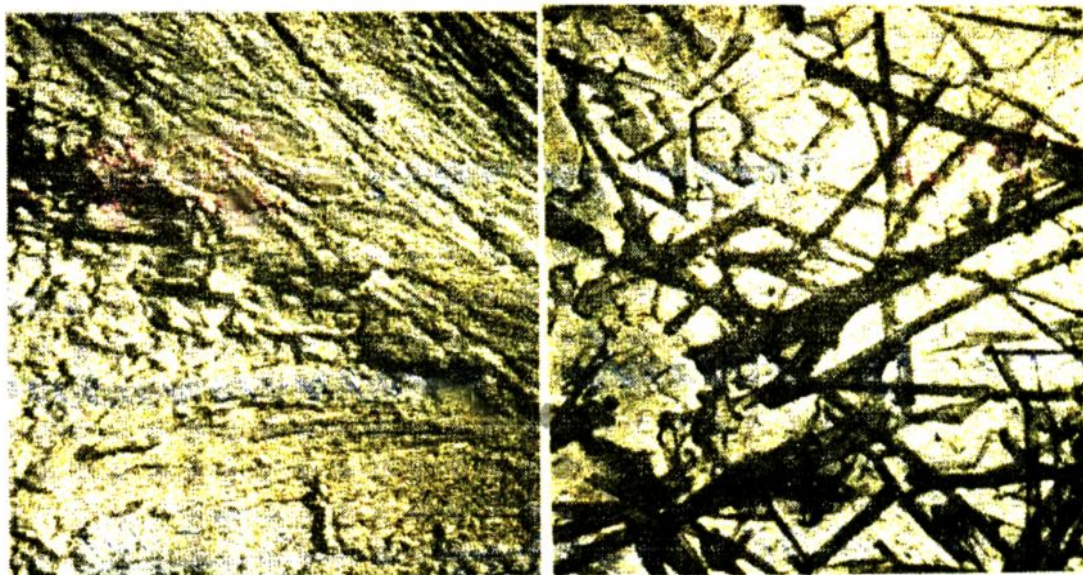


Рис. 3.9. Дифференциально-термический анализ продуктов гидратации: 1-чистого портландцемента; с содержанием сложного наполнителя гранитной муки и суглинка 2- (гранитной муки 10 %+ суглинков 5%), 3- (гранитной муки 20 %+ суглинков 5%)

Дифференциально-термические исследования подтверждают активность гранита по отношению к клинкерным минералам (рис. 3.9). Эндотермический эффект при 560°C , характерный для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ исчезает в продуктах гидратации цемента с гранитом. Возникновение тоберморитоподобной фазы подтверждается наличием глубокого эндоэффекта при 150°C , а экзоэффект при $855\text{...}860^{\circ}\text{C}$ показывает образование волокнистых гидросиликатов кальция типа $\text{CSH}(\text{В})$. С повышением количества гранита указанные процессы усугубляются.

Совместное использование прочных материалов с глинистым компонентом обуславливает особенности механизма структурообразования смешанных цементов.

Электронная микрофотография реплики с поверхности скола продукта гидратации смешанного гранитсодержащего вяжущего с заполнителем показывает срастание чешуек гидросиликатов кальция с образованием удлиненных кристаллов (рис. 3.10а).



а

б

Рис. 3.10. Электронные микрофотографии: а – реплики с поверхности скола продуктов гидратации гранитсодержащих смешанных цементов; б – кристаллизация новообразований в порах цементного камня $\times 18000$

На рис. 3.10 б выявлена кристаллизация новообразований в порах цементного камня с образованием длинных игольчатых кристаллов гидроксида кальция, которые кристаллизуются на поверхности пор глинистого компонента и дальше переходят в гидроалюминаты и гидросиликаты кальция; происходит резкое увеличение удельной поверхности новообразований. Присутствие глинистого компонента снижает деструктивные процессы рекристаллизации некоторых продуктов новообразования, и происходит равномерное зарастание не только межзернового пространства, но и пор.

Таким образом:

- Генезис глинистых материалов и их свойства определяют различный механизм структурообразования композиционных вяжущих при их использовании в составе смешанного наполнителя из твердых каменных материалов с образованием в продуктах гидратации гидросиликатов различной основности и структуры, определяющих характеристики цементного камня.

- Автоклавная обработка композиционных вяжущих с глинистым материалом способствует повышению прочностных показателей вследствие активации глинистой составляющей и образованию дополнительного количества новообразований.

- При совместном использовании суглинка с твердой породой в составе композиционного вяжущего устраняются деструктивные процессы, происходящие при гидратации клинкерных минералов повышается образование гелеобразных продуктов, сшивающих синтезированные продукты гидратации, повышается плотность упаковки гидратированных зерен цемента, укрепляются адгезионные связи вяжущего с наполнителем.

3.7 Композиционные цементные вяжущие с гранитным наполнителем и глиной

Для глубокого изучения влияния основных рецептурных факторов композиционного вяжущего на основе местного сырья были проведены два 2-х факторных эксперимента с 9 точками плана. В композиционно вяжущем (Цемент + Гранит + Глина) варьируемыми факторами служили: X_1 – гранитная мука, %; X_2 – глина, %; цемент – остальное (табл. 3.15).

План и результаты эксперимента представлены в табл.3.16.

Таблица 3.15 – Уровни варьирования факторов.

Уровни факторов	X_1 – гранитная мука, %	X_2 – глина, %
-1	10	5
0	25	10
+1	40	15

Таблица 3.16 – План и результаты двухфакторного эксперимента

№ П/ П	План эксперимента		$\rho_{ист}$ г/см ³	$\rho_{нас}$ г/см ³	$\rho_{об.}$ г/см ³	НГ, %	Тонк. пом., %	Сроки схватыван., час		Прочность после ТВО	
	X_1	X_2						нач.	кон.	$R_{изг}$ МПа	$R_{сж}$ МПа
1	+	+	3,1	1,04	2,25	21,0	95,6	3,45	4,21	3,27	15,93
2	+	-	3,1	1,022	2,24	22	94,0	3,65	4,33	3,19	12,96
3	-	+	3,07	1,08	2,2	22,8	91,8	3,33	5,17	4,8	27,8
4	-	-	3,037	1,09	2,19	22,5	96,4	3,75	5,33	5,1	27,1
5	+	0	3,095	1,095	2,22	23,0	93,0	4	5,83	2,5	11,8
6	-	0	3,06	1,105	2,2	22,5	93	2,83	4,58	4,96	23,8
7	+	+	3,0	1,095	2,25	23,0	96,6	2,08	4,35	2,5	12,05
8	-	-	3,05	1,025	2,23	23,5	93,4	1,25	6,5	3,2	14,6
9	0	0	3,04	1,02	2,26	23,5	97	1,83	5,33	2,74	12,67

Контролируемые выходные параметры:

(Y_1) $\rho_{ист}$ - истинная плотность, г/см³; (Y_2) $\rho_{нас}$ - насыпная плотность, г/см³; (Y_3) $\rho_{обр}$, г/см³; (Y_4) - НГ, %; (Y_5) – тонкость помола, %; (Y_6) – начало схватывания; (Y_7) – конец схватывания; (Y_8) $R_{изг}$ – прочность при изгибе после ТВО; (Y_9) $R_{сж}$ – прочность при сжатии после ТВО.

По результатам эксперимента были получены экспериментально-статистические модели (ЭСМ) девяти свойств композиционного вяжущего ($Y_1...Y_9$).

Предварительный анализ модели плотности (1) композиционного вяжущего показал, что при повышении содержания в нем гранитной муки она повышается ($b_1 = +0,021$).

На рис.3.11 наглядно показано, что при постоянном содержании глины в вяжущем истинная плотность растет в зависимости от количества гранитной муки. При количестве 5-15 % глины в вяжущем с увеличением гранитной муки $X_1=10-40$ % истинная плотность увеличивается от 3,04 до 3,1 г/см³.

$$Y_1(\rho_{ист}) = 3,034 + 0,021x_1 + 0,047x_1^2 - 0,008x_1x_2 - 0,003x_2 - 0,006x_2^2 \quad (1)$$

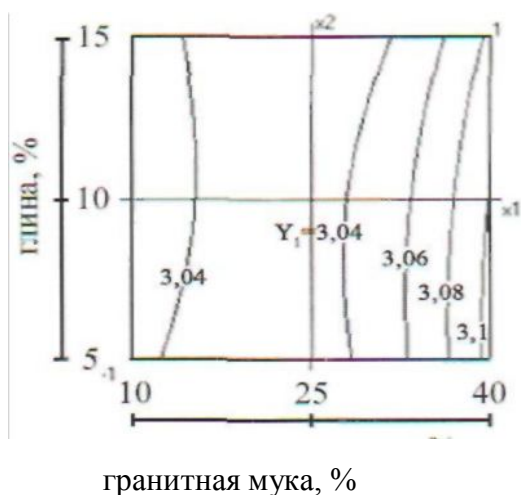
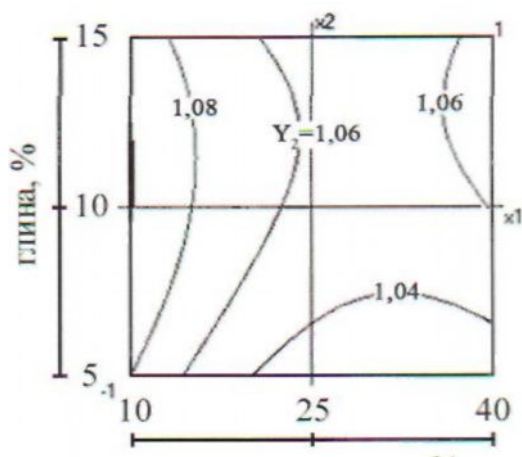


Рис. 3.11 Изолинии истинной плотности композиционного вяжущего (Y_1) $\rho_{ист} = f(x_1, x_2)$

$$Y_2(\rho_{\text{нас}})=1,056-0,020x_1+0,025x_1^2+0,007x_1x_2+0,013x_2-0,015x_2^2(2)$$



гранитная мука, %

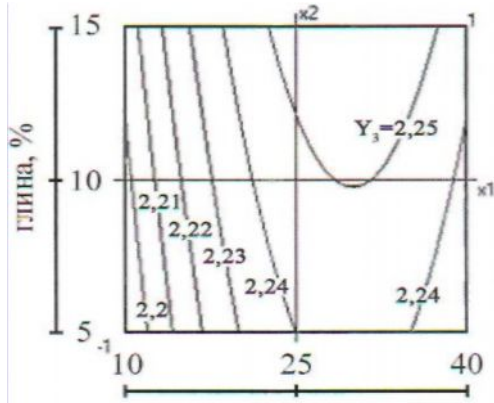
Рис.3.12. Изолинии насыпной плотности композиционного вяжущего: $(Y_2) \rho_{\text{нас}}=f(x_1x_2)$

Анализ ЭСМ насыпной плотности $(Y_2) \rho_{\text{нас}}$ вяжущего (2) показал некоторое снижение при увеличении содержания в нем гранитной муки. На рис. 3.12 видно, что при содержании глины $X_1=10\%$ насыпная плотность составляет $\rho_{\text{нас}}=1,08 \text{ г/см}^3$. при увеличении количества гранитной муки до 25% $\rho_{\text{нас}}$ снижается до $1,04 \text{ г/см}^3$ и остается на том же уровне даже при $X_1=40\%$.

С увеличением количества глины до 10% ($x_2=0$) насыпная плотность максимальная $\rho_{\text{нас}}=1,105 \text{ г/см}^3$ при количестве глины $X_2=15\%$ и увеличении гранитной муки X_1 до 20% снижается до $1,06 \text{ г/см}^3$ и при $X_1=40\%$, $\rho_{\text{нас}}=1,08 \text{ г/см}^3$.

На рис.3.13 показана номограмма изменения плотности образцов из вяжущего. Так при минимальном количестве глины в вяжущем $X_2=5\%$ и увеличении количества гранитной муки X_1 до $20...30\%$ плотность $Y_3(\rho_{\text{обр}})$ растёт от $2,19$ до $2,24 \text{ г/см}^3$. Максимальная плотность образцов ($\rho_{\text{обр}}=2,25 \text{ г/см}^3$) соответствует рецептуре $X_1=22-23\%$ и X_2 до $10...15\%$. В основном плотность образцов в большей степени зависит от количества гранитной муки в вяжущем.

$$Y_3(\rho_{\text{обр}}) = 2,247 + 0,020x_1 - 0,03x_1^2 + 0,013x_2(3)$$



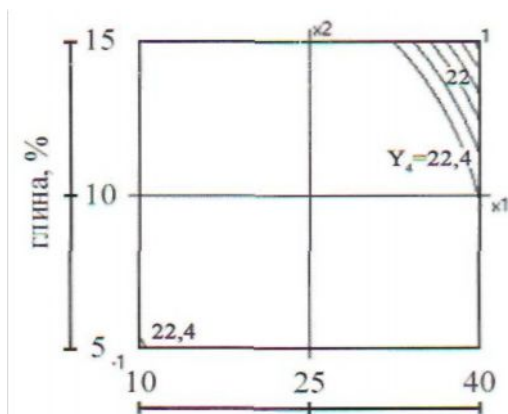
гранитная мука, %

Рис.3.13. Изолинии плотности образцов: $(Y_3) \rho_{\text{обр}} = f(x_1 x_2)$

Анализ модели (4) показал, что нормальная густота вяжущего изменяется незначительно в данной факторной плоскости ($b_1 = -0,03\%$; $b_2 = -0,02$).

На рис. 3.14 видно, что основная область факторного пространства x_1 и x_2 соответствует $\text{НГ} = 22,4 \%$. А при одновременном увеличении в вяжущем количества глины и гранитной муки НГ снижается до $22,1 \%$.

$$Y_4(\text{НГ}) = 23,689 - 0,03x_1 - 1,033x_1^2 + 0,007x_1x_2 - 0,02x_2 - 0,325x_2^2(4)$$



гранитная мука, %

Рис. 3.14. Изолинии нормальной густоты композиционного вяжущего: $Y_4(\text{НГ}) = f(x_1 x_2)$.

$$Y_5(\text{тонк. пом.})=95,467+0,223x_1-1,07x_1^2+1,550x_1x_2-0,02x_2+0,3x_2^2(5)$$

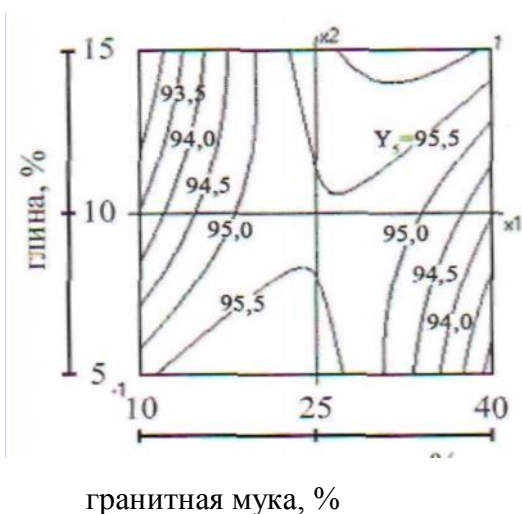


Рис.3.15. Изолинии тонкости помола композиционного вяжущего: $Y_5(\text{тонк. пом.})= f(x_1x_2)$.

По ЭСМ (5) видно, что тонкость помола (Y_5) вяжущего в большей степени зависит от количества гранитной муки ($b_1=-0,233$). Однако ее содержание должно находиться на оптимальном уровне ($b_{11}=-1,7$). На рис. 3.15 показано, что при наличии в вяжущем глины $X_2=5$ % и гранитной муки $X_1=10...26$ % тонкость помола составляет $Y_5=95,5$ %.

При увеличении X_1 до 40 % Y_5 снижается и составляет 93 %. При максимальном количестве глины $X_2=15$ % тонкость помола $Y_5=93$ %, а при $X_2=40$ % тонкость помола увеличивается до $Y_5=96$ %.

По ЭСМ (6) видно, что начало схватывания Y_6 композиционного вяжущего существенно влияет количество гранитной муки X_1 ($b_1=0,198$). На рис. 3.16 отражено изменение Y_6 при увеличении X_1 от 10 до 40 %. Так при 5 % содержании глины в вяжущем сроки начала схватывания снижаются от 3,25 до 1,25 часа при повышении количества гранитной муки от 10 до 18 %. В пределах 18...28 % гранитной муки в вяжущем сроки начала схватывания стабильно $Y_6=1,75$ часа.

$$Y_6 (\text{нач.схват.}) = 1,699 + 0,198x_1 + 1,782x_1^2 + 0,11x_1x_2 + 0,035x_2 + 0,32x_2^2 \quad (6)$$

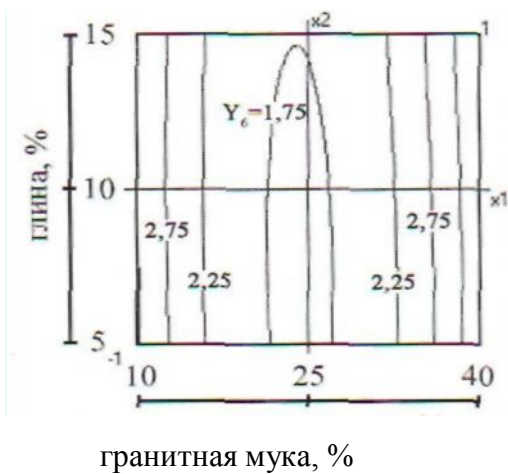


Рис.3.16. Изолинии времени начала схватывания композиционного вяжущего: $Y_6 (\text{нач.схват.}) = f(x_1, x_2)$

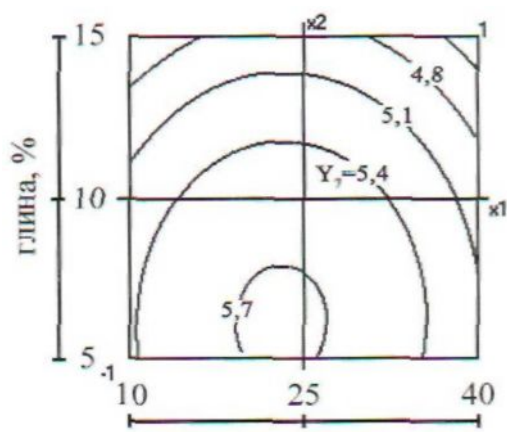
Дальнейшее повышение содержание гранитной муки от 28 до 40 % приводит опять к удлинению срока начала схватывания вяжущего от 1,78 до 3,75 часа.

Та же тенденция изменения срока начала схватывания отмечается и при 10 % содержании глины. При 15 % содержании глины в вяжущем область с постоянным значением срока начала схватывания $Y_6 = 2,25$ часа

соответствует содержанию гранитной муки 15...35 %. Превышение концентрации X_1 35 % сроки начала схватывания резко увеличиваются и составляют 3,45 часа.

Анализ модели (7) показал, что на конец схватывания вяжущего существенную роль играет количество глины ($b_2 = -0,45$), а затем количество гранитной муки ($b_1 = -0,118$). Для этих двух факторов существует зона оптимальных значений ($b_{11} = -0,485$; $b_{22} = -0,265$). На номограмме (рис. 3.17) четко прослеживается тенденция сокращения конца схватывания вяжущего при повышении количества глины 5...15 %. Здесь сроки Y_7 изменяются от 5,7 ч до 4,5 ч. Максимальные сроки конца схватывания вяжущего соответствуют рецептуре $x_1 = 20...25$ % (гранитная мука).

$$Y_7(\text{кон.схват.})=5,570-0,118x_1-0,485x_1^2+0,01x_1x_2-0,405x_2-0,265x_2^2(7)$$



гранитная мука, %

Рис.3.17. Изолинии времени конца схватывания композиционного вяжущего: $Y_7(\text{кон.схват.}) = f(x_1x_2)$

$$Y_8(R_{\text{изг}}), =2,629-0,983x_1+1,157x_1^2+0,095x_1x_2-0,153x_2-0,265x_2^2(8)$$

$$Y_9(R_{\text{сж}}) =11,562-6,335x_1+6,792x_1^2+0,568x_1x_2+0,187x_2+2,317x_2^2(9)$$

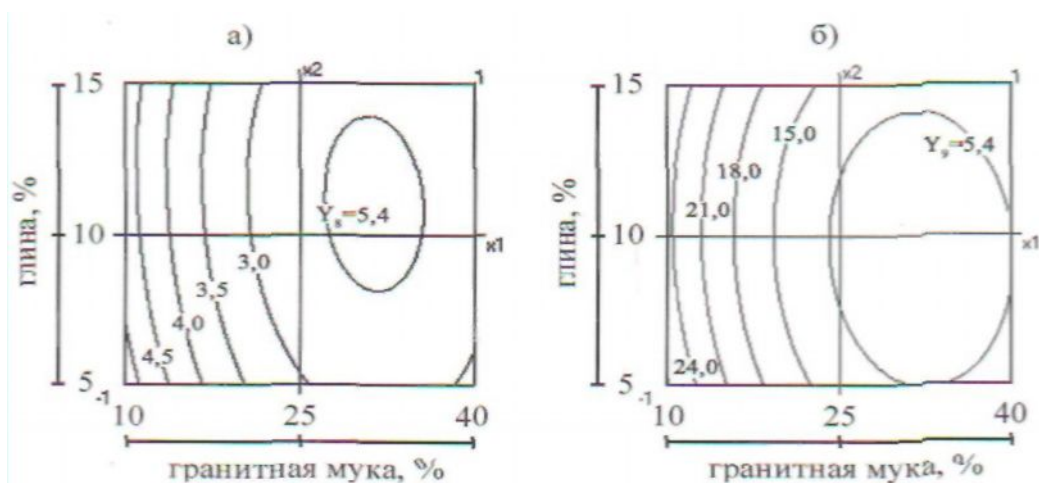


Рис.3.18. Изолинии прочности на изгиб (а) и сжатие (б) композиционного вяжущего: $Y_8(R_{\text{изг}}), Y_9(R_{\text{сж}}), = f(x_1x_2)$

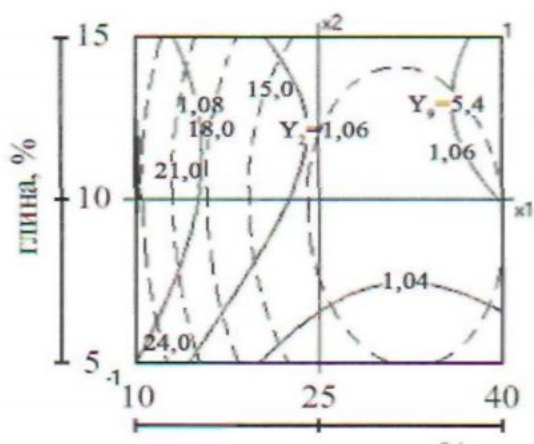
Анализ модели прочности на изгиб вяжущего (8) показал, что наличие гранитной муки в вяжущем существенно снижает этот показатель ($b_1=-0,983$). Глина тоже снижает показатель прочности ($b_2=-0,153$). Наиболее

наглядно это показано на рис. 3.18 (а) так при повышении количества гранитной муки X_1 от 10 до 20 % прочность падает от 5,1 до 3,0 МПа, причем при разных значениях глины 5...15 %.

Анализ модели прочности при сжатии (9) показал, что гранитная мука значительно снижает прочность вяжущего ($b_1 = -6,335$). На рис. 3.18(б) также можно видеть падение прочности при сжатии Y_9 от 27 до 12 МПа при повышении количества гранитной муки в вяжущем, т.е. в два раза.

При наложении номограмм (Y_2) $\rho_{\text{нас}}$ и Y_9 ($R_{\text{сж}}$) на факторной плоскости (x_1, x_2) можно видеть (рис. 3.19) как изменяется прочность вяжущего при изменении показателя насыпной плотности. При рецептуре гранитная мука $X_1 = 10...12$ % и глина $X_2 = 5-10-15$ % обеспечивается высокая прочность вяжущего $Y_9(R_{\text{сж}}) = 24$ МПа, а насыпная плотность тоже высокая (Y_2) $\rho_{\text{нас}} = 1,08...1,1$ г/см³. при низкой насыпной плотности, например, (Y_2) $\rho_{\text{нас}} = 1,04$ прочность резко снижается до $Y_9(R_{\text{сж}}) = 12$ МПа.

Т.о.с использованием гранитной муки ($X_1 = 10-12$ %) и глины ($X_2 = 5-10-15$ %) можно получить композиционные вяжущие достаточно высокой прочности ($R_{\text{сж}} = 24$ МПа). Эта прочность после тепловлажностной обработки, что соответствует М 400.



гранитная мука, %

————— $Y_2 (\rho_{\text{нас}})$;
 - - - - - $Y_9 (R_{\text{сж}})$

Рис. 3.19. Изолинии насыпной плотности и прочности на сжатие композиционного вяжущего с глиной (Y_2) $\rho_{\text{нас}}$, $Y_9 (R_{\text{сж}}) = f(x_1, x_2)$

Повышение количества гранитной муки свыше 12 % приводит к снижению прочности вяжущего вдвое (12 МПа).

Для сравнения влияния основных рецептурных факторов композиционного вяжущего (Цемент+Гранит+Глиеж) с (Цемент+Гранит+Глина) были проведены два 2-х факторных эксперимента с 9 точками плана. В композиционном вяжущем (Цемент+Гранит+Глиеж) варьируемыми факторами служили: X_1 – гранитная мука, %; X_2 – глиеж, %; цемент – остальное (табл.3.17).

Таблица 3.16 – Уровни варьирования факторов

Уровни факторов	X_1 – гранитная мука, %	X_2 – глиеж, %
-1	10	5
0	25	10
+1	40	15

План и результаты эксперимента представлены в табл.3.17.

Таблица 3.17 – План и результаты двухфакторного эксперимента

№ п/ п	План эксперимента		$\rho_{ист,3}$ г/см ³	$\rho_{нас,3}$ г/см ³	$\rho_{обр,3}$ г/см ³	НГ, %	Тонк. пом., %	Сроки схватывания, мин.		Прочность после ТВО	
	x_1	x_2						нач.	кон.	$R_{изг,}$ МПа	$R_{сж,}$ МПа
1	+	+	2,73	1,045	2,25	23	94,8	2,0	5,3	3,32	14,75
2	+	-	3,02	1,06	2,25	22,5	94,0	2,42	4,92	3,27	14,08
3	-	+	2,9	1,085	2,27	23,0	93	3,5	5,17	3,9	18,5
4	-	-	2,93	1,08	2,15	24	97,8	3,33	6,33	4,2	21,8
5	+	0	3,1	0,96	2,25	28	98,4	2,75	3	3,6	14,46
6	-	0	3,21	1,105	2,24	23,5	97,4	3,08	6	4,37	22,56
7	0	+	3,07	1,09	2,31	24,2	95,2	3,07	5,25	3,43	16,56
8	0	-	3,09	1,068	2,23	24	96,2	3,25	5,75	3,39	15,46
9	0	0	3,07	1,07	2,28	21	93,4	2,0	5,3	3,72	24,95
Цемент 100 %											

Контролируемые выходные параметры:

(Y_1^1) $\rho_{ист}$ - истинная плотность, г/см³; (Y_2^1) $\rho_{нас}$ - насыпная плотность, г/см³; (Y_3^1) $\rho_{обр}$ - плотность образцов, г/см³; (Y_4^1) - НГ, %; (Y_5^1) – тонкость помола, %; (Y_6^1) – начало схватывания; (Y_7^1) – конец схватывания; (Y_8^1) $R_{изг}$ – прочность при изгибе после ТВО; (Y_9^1) $R_{сж}$ – прочность при сжатии после ТВО.

По результатам эксперимента были получены экспериментально-статистические модели (ЭСМ) девяти свойств композиционного вяжущего ($Y_1...Y_9$).

Анализ модели истинной плотности (1) композиционного вяжущего показал, что при повышении содержания в нем гранитной муки и глиежа она несколько снижается ($b_1 = -0,032$; $b_2 = 0,057$), но до определенной концентрации.

$$Y_1^1(\rho_{ист}) = 3,19 - 0,032x_1 - 0,095x_1^2 - 0,065x_1x_2 - 0,057x_2 - 0,17x_2^2 \quad (1)$$



Рис.3.20. Изолинии истинной плотности композиционного вяжущего $(Y_1^1) \rho_{ист} = f(x_1, x_2)$.

На монограмме истинной плотности вяжущего видно, что при постоянном содержании гранулированной муки (x_1) в вяжущем $(Y_1^1) \rho_{ист}$ изменяется и растет в основном от количества глиежа (x_2). При количестве 5 % глиежа в вяжущем с увеличением гранитной муки $X_1 = 10-40$ % истинная

плотность увеличивается незначительно от 3,0 до 3,1 г/см³. При 10...12 % глиежа в вяжущем истинная плотность остается на прежнем уровне $\rho_{ист} = 3,1$ г/см³. И при увеличении глиежа до 15 % $\rho_{ист}$ снижается до 2,8 г/см³.

$$Y_2^1(\rho_{нас}) = 1,058 - 0,034x_1 - 0,02x_1^2 - 0,005x_1x_2 + 0,002x_2 - 0,26x_2^2 \quad (2)$$

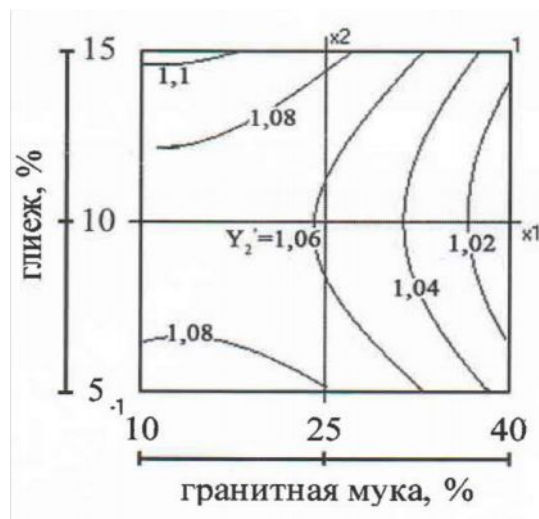


Рис.3.21. Изолинии насыпной плотности композиционного вяжущего:

$$(Y_2^1) \rho_{нас} = f(x_1, x_2)$$

Анализ ЭСМ насыпной плотности $(Y_2^1) \rho_{нас}$ вяжущего (2) показал ее снижение при увеличении содержания гранитной муки ($b_1 = -0,034$). На рис. 3.21 видно, что при содержании глиежа $X_2 = 5$ % и гранитной муки $X_1 = 10$ % насыпная плотность составляет $\rho_{нас} = 1,08$ г/см³. При увеличении количества гранитной муки до 25 % $\rho_{нас}$ снижается до 1,06 г/см³ и при $X_1 = 40$ % падает до 1,02 г/см³.

На рис. 3.22 показана номограмма изменения плотности образцов из вяжущего. Так при минимальном количестве глиежа $X_2 = 5$ % и гранитной муки $X_1 = 10$ % в вяжущем плотность $Y_3(\rho_{обр}) = 2,15$ г/см³. При увеличении количества гранитной муки X_1 до 40 % плотность $Y_3(\rho_{обр})$ растет до 2,25 г/см³. При максимальном количестве глиежа 15 % и гранитной муки 25 % плотность образцов максимальна и равна $\rho_{обр} = 2,3$ г/см³.

В основном плотность образцов зависит от количества глиежа x_2 в вяжущем.

$$Y_3^1(\rho_{\text{обр}}) = 2,282 + 0,015x_1 - 0,038x_1^2 - 0,03x_1x_2 + 0,033x_2 - 0,013x_2^2 \quad (3)$$



Рис.3.22. Изолинии плотности образцов:

$$(Y_3^1) = \rho_{\text{обр}} = f(x_1, x_2)$$

Анализ модели (4) показал, что нормальная густота вяжущего Y_4^1 (НГ) изменяется незначительно ($b_1=0,5$; $b_2=-0,05$). На рис. 3,22-3,24 видно, что при увеличении в вяжущем количества гранитной муки НГ повышается до 24,5 %.

$$Y_4^1(\text{НГ}) = 23,544 + 0,5x_1 + 0,933x_1^2 + 0,375x_1x_2 - 0,05x_2 - 0,717x_2^2 \quad (4)$$

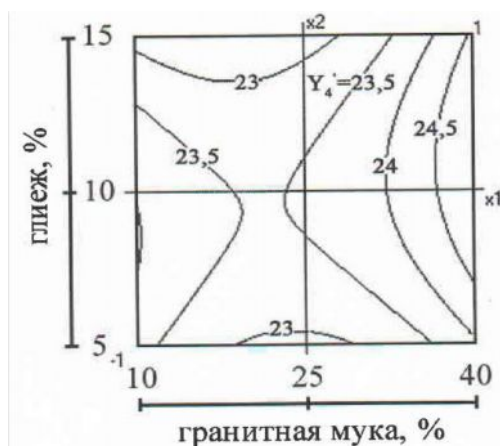


Рис.3.23. Изолинии нормальной густоты композиционного вяжущего:

$$Y_4^1(\text{НГ}) = f(x_1, x_2)$$

Таким образом значение нормальной густоты композиционного вяжущего в большей степени зависит от содержания гранитной муки в вяжущем и достигает максимального значения $НГ = 28 \%$ при $X_1 = 40 \%$ и $X_2 = 10 \%$.

$$Y_5^1(\text{тонк.пом.}) = 95,844 - 0,033x_1 + 0,833x_1^2 + 1,2x_1x_2 - 0,7x_2 - 1,367x_2^2 \quad (5)$$



Рис.3.24.Изолинии тонкости помола композиционного вяжущего:

$$Y_5^1(\text{тонк.пом.}) = f(x_1, x_2)$$

По ЭСМ (5) видно, что повышение количества глиежа снижает значение тонкости помола в вяжущем ($b_2 = -0,7$). Так при 5 % количестве глиежа увеличение количества гранитной муки несколько снижает показатель тонкости помола с 96,5 до 95,0 %. При 10, 25 и 40 % содержании гранитной муки в вяжущем увеличение количества глиежа до 15 % приводит к снижению показателя тонкости помола вяжущего до 93...93,5 %.

Т.о. максимальный показатель тонкости помола вяжущего 97...98 % находится в области рецептур: гранитная мука $X_1 = 10 \%$ и глиежа $X_2 = 5...10 \%$ ($x_1 = -1$; $x_2 = -1...0$) или $X_1 = 40 \%$ и глиеж $X_2 = 10...12 \%$ ($x_1 = +1$; $x_2 = 0$).

По ЭСМ (6) видно, что на начало схватывания Y_6^1 композиционного вяжущего особенно влияет количество гранитной муки X_1 ($b_1 = -0,457$). На рис. 3.25 показано снижение срока начала схватывания Y_6^1 при увеличении количества гранитной муки X_1 от 10 до 40 %. Так при 5 % содержании

глиежа в вяжущем сроки начала схватывания снижаются от 3,2 до 2,6 часа при повышении количества гранитной муки от 10 до 40 %. В пределах 10...15 % глиежа увеличение гранитной муки в вяжущем до 40 % снижает сроки начала схватывания вяжущего до $Y_6=2,2$ часа. Т.о. высокие сроки начала схватывания вяжущего $Y_6^1= 3,2$ часа соответствуют минимальным концентрациям глиежа 5 % и гранитной муки 10 % ($x_1=-1$; $x_2=1$).

$$Y_6^1=2,561-0,457x_1+0,073x_1^2-0,148x_1x_2-0,072x_2+0,318x_2^2(6)$$



Рис.3.25. Изолинии времени начала схватывания композиционного вяжущего: $Y_6^1(\text{нач.схват.})= f(x_1,x_2)$

По модели (7) видно, что конец схватывания вяжущего снижается с увеличением количества гранитной муки ($b_1=-0,713$), а затем количества глины ($b_2=-0,213$). На номограмме (рис. 3.26) показатель конца схватывания вяжущего при повышении количества глиежа 5...15 % и содержании минимального количества гранитной муки сроки Y_7^1 максимальны и изменяются незначительно от 6,5 ч до 5,5 ч.

Максимальные сроки схватывания вяжущего $Y_7^1= 6,5$ ч соответствуют рецептуре: гранитная мука $X_1= 10$ % и глиеж $X_2 = 5$ % ($x_1= -1$; $x_2=-1$). С увеличением количества гранитной муки до 40 % сроки конца схватывания вяжущего значительно сокращаются до 4,5 ч. Одинаковые сроки конца

схватывания вяжущего можно обеспечить регулированием количества глиежа и гранитной муки в разных вариациях.

$$Y_7^1 = 4,976 - 0,713x_1 - 0,313x_1^2 + 0,385x_1x_2 - 0,213x_2 + 0,687x_2^2 \quad (7)$$



Рис.3.26. Изолинии времени конца схватывания композиционного вяжущего: $Y_7^1(\text{нач.схват.}) = f(x_1, x_2)$

$$Y_8^1(R_{\text{изг}}) = 3,721 - 0,380x_1 + 0,263x_1^2 + 0,087x_1x_2 - 0,035x_2 - 0,312x_2^2 \quad (8)$$

$$Y_9^1(R_{\text{сж}}) = 21,522 - 21,522x_1 - 1,298x_1^2 + 0,922x_1x_2 - 0,255x_2 - 23,798x_2^2 \quad (9)$$

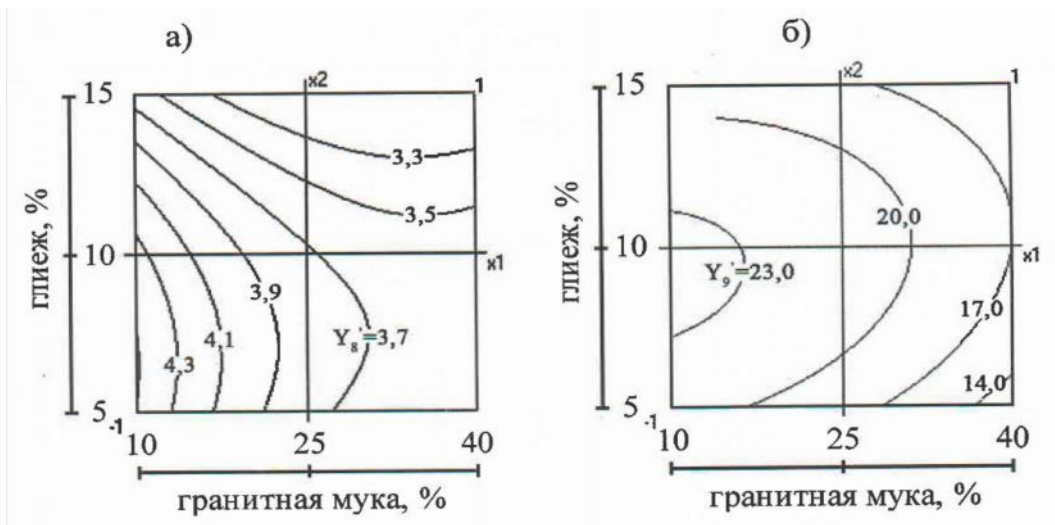


Рис.3.27. Изолинии прочности на изгиб (а) и сжатие (б) композиционного вяжущего: $Y_8^1(R_{\text{изг}}), Y_9^1(R_{\text{сж}}) = f(x_1, x_2)$

ЭСМ (8) показала снижение $Y_8^1(R_{изг})$ – прочности на изгиб при увеличении в вяжущем гранитной муки ($b_1=-0,38$). При минимальном содержании глиежа 5 % прочность на изгиб снижается от 4,2 до 3,5 МПа. Если повысить количество глиежа до 15 % $Y_8^1(R_{изг})$ снизится до 3,3 МПа. Максимальная прочность $Y_8^1(R_{изг})=4,5$ МПа, обеспечивается при содержании глиежа в вяжущем 5...10 % и гранитной муки 10 %.

Анализ модели прочности при сжатии (9) показал, что гранитная мука также снижает прочность на сжатие вяжущего ($b_1=-3,262$). На рис. 3.26б показано снижение прочности при сжатии $Y_9^1(R_{сж})$ от 24 до 14 МПа при повышении количества гранитной муки в вяжущем. А максимальная прочность вяжущего обеспечивается при оптимальном количестве глиежа $x_2=7...11$ % и гранитной муки $x_1=10...15$ %.

При наложении номограмм (Y_2^1) $\rho_{нас}$, и $Y_9^1(R_{сж})$ на факторной плоскости (x_1, x_2) можно проследить (рис. 3.31) как изменяется прочность вяжущего при изменении показателя насыпной плотности. При рецептуре гранитная мука $X_1=10...12$ % и глиеж $X_2=8...10$ %, как показано раньше, обеспечивается высокая прочность вяжущего.

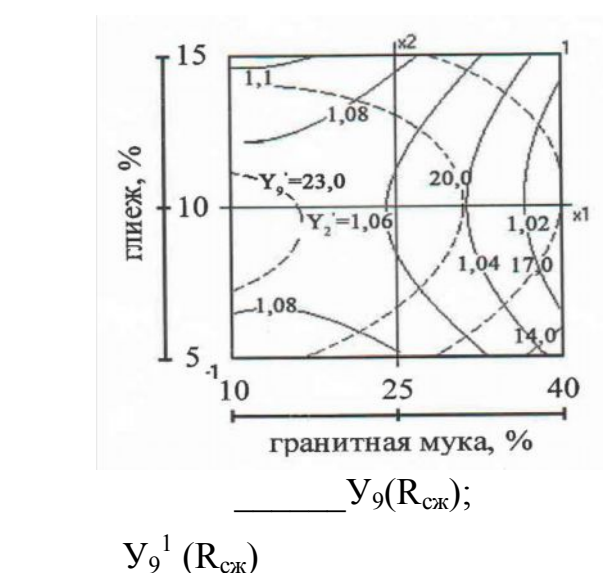


Рис. 3.28. Изолинии насыпной плотности и прочности на сжатие композиционного вяжущего с глиежом

Так при максимальной прочности при сжатии $Y_9^1 (R_{сж}) \geq \text{МПа}$ показатель насыпной плотности составляет $(Y_2^1(\rho_{нас}) = 1,08 \text{ г/см}^3$. По мере снижения насыпной плотности до $1,2 \text{ г/см}^3$ прочность вяжущего падает до 14 МПа.



_____ $Y_9^1 (\rho_{нас})$;
 _____ $Y_9^1 (R_{сж})$

Рис. 3.29. Изолинии прочности на сжатие композиционного вяжущего с



глиной $Y_9 (R_{сж})$ и глиежом $Y_9^1 (R_{сж}) = f(x_1, x_2)$

_____ Y_6 ;
 _____ Y_6^1

Рис. 3.30. Изолинии начала схватывания композиционного вяжущего с глиной (Y_6) и глиежом ($Y_6 = f(x_1, x_2)$)

При сравнении сроков схватывания вяжущего с глиной и глиежом (рис. 3.30) можно видеть этот показатель в зависимости от координат варьируемых факторов. Наибольший срок начала схватывания вяжущего с глиежом составляет $Y_6^1=3,4$ часа при содержании $X^1= 10 \%$ и глиеж $X_2= 15 \%$. При такой же рецептуре для вяжущего с глиной начало схватывания составляет $Y_6 = 3,33$ часа, т.е. практически не изменились сроки начала схватывания вяжущего.

Выводы по 3 главе:

-Теретически обоснован выбор карбонатных пород и гранита в качестве наполнителей в цементные композиционные вяжущие вещества.

-Свойства заполнителей определяются структурно – механическими характеристиками используемых горных пород и работой дробильного и помольного оборудования.

-Установлен коэффициент измельчения гранита по отношению к известняку (1,7) и к глиежу (1);

-Методом ЭСМ установлено, что процесс помола микронаполнителей из твердых пород интенсифицируется при совместном измельчении с С-3 в количестве 0,05-0,15% от массы материала;

-Установлено, что гидравлическая активность тонкоизмельченных добавок из горных пород зависит от генезиса, химико-минералогического состава, потенциала и наличия активных центров поверхности при измельчении и деформации кристаллической решетки минерала.

-Характеристика активности подтверждает, что тонкоизмельченный гранит, глиеж и известняк можно использовать в качестве наполнителей в композиционные цементные вяжущие вещества.

-При использовании до 40% известковой, 20% гранитной породы в качестве наполнителей, а глиежа до 30%обеспечивается достаточно высокие прочности;

- При совместном измельчении портландцемента с 30% известняка с 1% глинума получены ВНВ (вяжущее низкой водопотребности), характеризующиеся водопотребностью 16,5-18,5%, ускоренными темпами структурообразования, повышением пластической и конечной прочности: прочность на изгиб повышается на 13-17%, на сжатие 4-5%;

-Адгезионная прочность композиционных цементных вяжущих с наполнителями из каменных пород различной структуры и минералогического состава обусловлена особенностями физико- химических процессов гидратации в контактной зоне с наполнителем.

- При совместном использовании в составе смешанного наполнителя твердых каменных материалов и глинистых компонентов генезис и свойства последних определяют различный механизм структурообразования композиционных вяжущих. В продуктах гидратации образуются гидросиликаты различной основности и структуры, определяющие характеристики цементного камня.

-Автоклавная обработка композиционных вяжущих с глинистым материалом способствует повышению прочностных показателей вследствие активации глинистой составляющей и синтезом дополнительного количества новообразований.

- При совместном использовании суглинка с твердой породой в составе композиционного вяжущего устраняются деструктивные процессы, происходящие при гидратации клинкерных минералов повышается образование гелеобразных продуктов, сшивающих синтезированные продукты гидратации. Повышается плотность упаковки гидратированных зерен цемента, укрепляются адгезионные связи вяжущего с наполнителем.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА БЕТОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ МАЛОКЛИНКЕРНЫХ СМЕШАННЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

4.1 Бетоны с использованием композиционных цементов с наполнителями из известняка и гранита

Для получения бетона с повышенными физико – механическими свойствами и долговечностью необходимым является комплексное управление структурой, темпами твердения и прочностью. Решение этих вопросов связано с использованием механоактивированных вяжущих, комплексных химических модификаторов различного назначения, новых эффективных наполнителей.

При этом обеспечивается возможность направленного воздействия на процессы структурообразования и гидратации, твердения и набора прочности, а также параметры структуры и долговечности бетона на всех стадиях его приготовления: от выбора исходных материалов и назначения вещественного состава и параметров активизации композиционных вяжущих, введения в бетонную смесь на стадии ее приготовления химических модификаторов, улучшающих ее технологические свойства.

Одной из ключевых особенностей получения высококачественных бетонов является применение механоактивированных вяжущих. Наличие в их составе пластифицирующих модификаторов обуславливает получение вяжущего, сочетающего в себе повышенную дисперсность, повышенную гидравлическую активность с пониженной водопотребностью.

Применение механохимической активации повышает темпы твердения и набора прочности, обеспечивается существенное снижение водопотребности цементного теста, несмотря на увеличение дисперсности вяжущих по сравнению с исходными.

Механохимическая активация композиционных вяжущих обуславливает минимальное водоотделение в бетонных смесях, снижения воздухоовлечения и повышения плотности.

На основе композиционных цементов с наполнителями, одноименными заполнителями были изготовлены бетонные смеси, составы которых приведены в табл. 2.8. (гл 2.). Расчет бетонных смесей производился по методу абсолютных объемов, а в качестве заполнителя были использованы известняк, гранит.

В качестве вяжущего используются композиционные цементы, полученные с использованием микронаполнителей из этого же материала, что и заполнитель. В составах 1-3 используется известковый заполнитель и композиционные вяжущие, содержащие 10% известкового наполнителя. В составах 4-6 – гранитный заполнитель и вяжущее с содержанием 10% гранита. Состав 7 изготовлен на портландцементе М400 Д20 и гранитном щебне. В качестве мелких заполнителей во всех смесях использовался полево-шпатовый песок из местных карьеров, характеристики которых приведены в главе 2. Расход вяжущего составляет 280-300 кг/м³ бетона.

Реологические свойства бетонных смесей и прочностные характеристики бетона приведены в табл. 4.1.

Анализ данных табл. 4.1 показывает, что на основе смешанных цементов с известняком подвижность бетонных смесей (1-3) изменялась в зависимости от расхода вяжущего в пределах 3,5-5,0 см. Изменялась водопотребность смеси. В составах 1-3, где используется известковосодержащее вяжущее, с повышением его расхода от 280 до 310 кг/м³ снижается водопотребность смеси: В/Ц изменяется от 0,71 до 0,64, что является подтверждением пластифицирующего действия тонкоизмельченного кальцита на свойства вяжущего. При расходе вяжущего 310 кг/м³ В/Ц = 0,64, соответственно подвижность смеси составляет 4,0 см. Реологические свойства бетонных смесей на смешанных вяжущих

отличаются незначительно, как на известковом заполнителе, так и на гранитном (составы 4-6 незначительно отличаются от составов 1-3).

Смесь №7 изготовлена на портландцементе ПЦ М 400, Водопотребность смеси несколько ниже, чем на смешанных вяжущих, так как дисперсность последних в результате измельчения увеличивается.

Подвижность смесей на основе известкового смешанного вяжущего несколько выше (4,5-5 см), чем подвижность на вяжущем с гранитным наполнителем (3,0-4,0 см), что можно объяснить пластифицирующим воздействием тонкоизмельченного кальцита, о чем упоминалось выше.

Анализ реологических свойств бетонной смеси на ПЦ М400 и композиционных вяжущих показывает, что механическая активация вяжущих не оказывает заметного влияния на реологические свойства бетонной смеси так как в этих составах использовались композиционные вяжущие с содержанием 10% наполнителя и эффект пластификации выражен неярко при приготовлении бетонных смесей.

Из приведенных данных видно, что в бетонных смесях, изготовленных на композиционных вяжущих идет значительное снижение воздухововлечения (до 2,1%), что оказывает положительное воздействие при виброуплотнении образцов.

Анализ прочностных характеристик бетонов показывает, что состав, изготовленный на гранитном щебне и портландцементе ПЦ М 400 (7), характеризуется прочностью, соответствующей М 200. Исследование кинетики прочности показывает ее равномерный рост без сброса до 28 суток. Образцы после ТВО в суточном возрасте характеризуются прочностью, составляющей 69,7-75,5% от образцов 28 сут. возраста. А испытание пропаренных образцов в 28 суточном возрасте показывает рост прочности, что свидетельствует о продолжении процесса гидратации.

То же самое можно сказать о прочностных характеристиках бетона на известковом заполнителе и смешанном цементе (1-3), так и гранитном заполнителе и на смешанном вяжущем с наполнителем из гранита (4-6).

Составы 1-3 характеризуются прочностью, близкой к прочности образцов из бетона, изготовленном на портландцементе и гранитном щебне (7). Кинетика роста прочности в испытанные сроки показывает равномерный рост без сбрасывания. При тепловлажностной обработке прочность образцов идентична прочности образцов, изготовленных на портландцементе без наполнителя. Однако, учитывая, что композиционное вяжущее содержит 10% тонкоизмельченный наполнитель, очевидно, что при одинаковой прочности бетона, происходит экономия портландцемента.

Таблица 4.1– Физико-механические свойства бетонов на основе смешанных вяжущих веществ

№ п/п	Расход вяжущего, кг/м ³	В/Ц	ОК, см	Воздуховление, %	Плотность бетонной смеси, кг/м ³	Прочность, МПа через				
						Твердение в н. у.			ТВО	
						3 сут.	7 сут.	28 сут.	1 сут.	28 сут.
1	280	0,71	3,5	2,3	2240	9,2	14,0	25,4	17,7	23,8
2	300	0,66	5,0	2,3	2260	9,7	13,3	25,4	17,5	23,7
3	310	0,64	4,0	2,4	2270	9,1	13,6	25,6	18,0	23,9
4	280	0,73	3,5	2,1	2235	8,4	13,8	24,7	15,9	23,2
5	310	0,66	4,5	2,3	2265	8,6	13,2	24,5	17,9	23,7
6	310	0,64	3,5	2,4	2275	8,8	13,4	24,5	16,3	22,9
7	300	0,63	3,5	3,1	2295	8,5	12,5	24,1	18,5	23,9

В составах 4-6 прочность бетонных образцов на композиционном вяжущем несколько превышает прочности образцов на портландцементе. Этот факт характерен для образцов нормального твердения.

Наблюдается незначительная интенсификация роста прочности образцов 3-х суточного и 7- суточного возраста, изготовленных на композиционных вяжущих.

Значительный интерес представляет определение степени гидратации портландцемента и смешанных вяжущих в бетонах. Степень гидратации портландцемента и смешанных вяжущих в бетоне в разные сроки твердения

определялась по методике определения химически связанной воды по потерям при прокаливании.

Результаты исследования приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Степень гидратации цемента и смешанных вяжущих в бетоне

Вид вяжущих	Сроки твердения					
	1-сутки		28 суток		1 год	
	В с	α	В с	α	В с	α
ПЦ М 400	12,4	34,0	16,3	68,0	20,5	84,5
ПЦ смеш. с известняком	13,3	54,0	16,8	79,50	21,6	86,2
ПЦ смеш. с гранитом	14,8	55,50	18,2	80,5	21,2	89,0

Количество связанной воды в процессе твердения бетона на основе смешанных вяжущих превышает ее количество в образцах на основе портландцемента во все сроки твердения. Это свидетельствует о более полной гидратации цементной составляющей, содержащейся в составе смешанных вяжущих, т.к. цемент подвергался более тонкому измельчению в процессе изготовления смешанных вяжущих.

Степень гидратации цемента в образцах нормального твердения повышается равномерно.

Через год твердения, степень гидратации у образцов нормального твердения (84,5%) на портландцементе ниже, чем у образцов на основе смешанных вяжущих. Наиболее высокая степень гидратации у образцов на основе гранитсодержащих вяжущих.

Увеличение количества химически связанной воды в растворной части бетона и степени гидратации, на основе смешанных вяжущих, можно объяснить тем, что в составе смешанного вяжущего уменьшается количество цементной матрицы, поэтому избыточное количество влаги, адсорбированное на поверхности наполнителя создает благоприятные условия для протекания дальнейшей гидратации.

Адсорбционное связывание значительного количества воды в процессе увеличения поверхности «твердая фаза-жидкость» на поверхности наполнителя в сильной степени сказывается не только на плотности структуры бетона, но и на формировании его структуры в ходе самоуплотнения в процессе его твердения. В более поздние сроки, когда практически физико-механическая влага связалась в кристаллогидраты, процесс гидратации протекает за счет адсорбционно-связанной влаги.

Наличие адсорбционной влаги в твердеющем бетоне степень измельчения цементной матрицы способствует более полной гидратации и образованию более плотной структуры материала.

Увеличение степени гидратации вяжущих и содержания количества химически связанной влаги в процессе дальнейшего твердения приводят к повышению плотности цементного камня, вследствие увеличения объема твердой фазы. Чем глубже прогидратировались цементные зерна, тем прочнее и плотнее цементный камень, что и определяет повышенные физико-механические свойства (прочность, водопроницаемость, морозостойкость).

Достаточно высокие прочностные характеристики бетона можно объяснить, как процессами гидратации многокомпонентных цементов, а также повышением адгезионной прочности между вяжущим и активными заполнителями.

Адгезионные свойства цементов с поверхностью заполнителя определяются способностью составляющих цемента к химическому и физико-химическому взаимодействию с поверхностью горной породы или минерала, что ведет к образованию на контакте между ними клеящего вещества, которое является как бы соединительным мостиком между цементным камнем и заполнителем. На прочность сцепления влияет главным образом качественный и количественный состав контактной зоны, что, в свою очередь, зависит от химико-минералогического состава природного и цементного камней, их структуры и условий твердения.

Результаты определения адгезионной прочности цементов к поверхности заполнителя и продуктов гидратации в контактной зоне приведены в табл.4.3. Карбонатные породы характеризуются достаточной прочностью сцепления 1,9-2,8 кг/см². Прочность сцепления магматических пород (гранит) составляет 1,2-1,3 кг/см². Причем, сцепление цемента с колотой поверхностью заполнителей несколько выше, чем с полированной. Сцепление цемента с поверхностью горных пород различного генезиса обусловлено их химической активностью, химико-минералогическим составом, структурой.

Как было показано выше, при использовании в качестве заполнителя известняка вследствие химического взаимодействия CaCO₃ с составляющими цемента в контактной зоне образуется гидрокарбоалюминат кальция типа 3CaO*Al₂O₃*CaCO₃*11H₂O.

Таблица 4.3 - Прочность сцепления с поверхностью заполнителя и продукты гидратации контактной зоны

№ п/п	Вид вяжущего	Заполнитель	Поверхность заполнителя	R _{адг} , кг/см ²	Продукты гидратации
1	Портландцемент ПЦ Д20 М400	Известняк	полированная/колотая	1,6/ 1,8	Гидрокарбоалюминат кальция 3CaO*Al ₂ O ₃ *CaCO ₃ *11H ₂ O
	Смешанные известковые вяжущие		полированная/колотая	1,9/ 2,1	
2	Портландцемент ПЦ Д20 М400	гранит	полированная/колотая	1,2/ 1,3	Гидрогранаты, щелочные гидросиликаты
	Смешанные гранитные вяжущие		полированная/колотая	1,3/ 1,4	

На адгезию цемента с заполнителем из магматических пород влияют химико-минералогический состав этих пород и их структура, определяемая степенью индивидуализации составных частей породы (стекло, кристалл) и

их количественным соотношением, размерами этих частей и степенью их кристалличности.

Состав контактной зоны с гранитным заполнителем представлен гидросиликатами кальция разной степени основности, гидрогранатами, известковощелочными гидросиликатами.

В табл. 4.3 под знаменателем приведены значения адгезионной прочности камня смешанных цементов с поверхностью заполнителя, которые незначительно отличаются от прочности сцепления портландцемента.

Достаточно высокое сцепление смешанных вяжущих с заполнителями объясняется содержанием в составе смешанных цементов одноименных наполнителей, которые благодаря эпитаксии обуславливают повышение адгезии цемента к поверхности заполнителя.

Контактная зона цементного камня с поверхностью заполнителей исследовалась с помощью электронной микрофотографии. На рис.4.1 приведена электронная микрофотография с поверхности контактного слоя цементного камня с гранитным и карбонатным заполнителем.

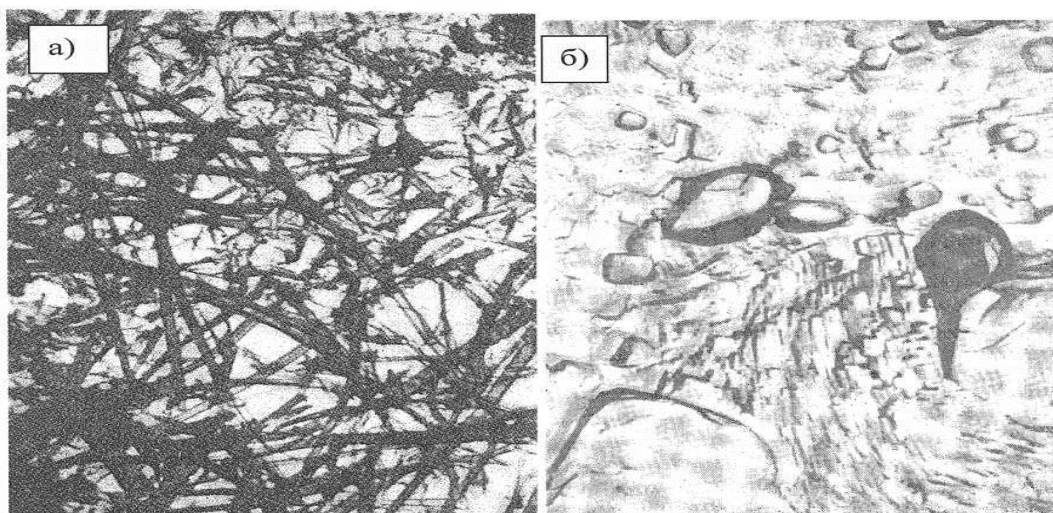


Рис. 4.1. Электронная микрофотография поверхности контактного слоя цементного камня: а) гранитным заполнителем;
б) с карбонатным заполнителем (увеличен в 18000 раз)

В центре микрофотографии (рис.4.1, а) контактного слоя заполнителя из гранита с цементным камнем видна песчинка, окруженная продуктом гидратации цемента в виде кристаллов призматического вещества заполняющих свободные пространства. На электронной микрофотографии (4.1, б) контактного слоя с карбонатным заполнителем видна структура карбонатного слоя, представленная крупными ромбоэдрическими кристаллами кальцита и плотно упакованными и ориентированными пластинками гидрокарбосоединений кальция. На рис.4.1, б показано очертание кристаллов кальцита, объем которых заполнен пластичными кристаллами гидрокарбоалюмоферрита кальция.

Одним из основных критериев долговечности бетона является его морозостойкость, которая тесно связана со структурой и прочностью бетона, строением пор, наличием в нем дефектов.

Так как разработанные составы бетонов отличаются как видом вяжущего, так и достаточной прочностью контактной зоны, то следует предположить их достаточно высокую морозостойкость.

Морозостойкость образцов бетонов определялась как при нормальном твердении, так и пропаренных. Результаты исследования приведены в табл.4.4

Из результатов испытания следует, что все образцы выдержали 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания. При этом коэффициент морозостойкости бетонов на портландцементе изменялся в пределах 0,84-0,85 для образцов подвергнутых ТВО, а твердевших в нормальных условиях – 0,92-0,95.

У образцов изготовленных на композиционных вяжущих повышенные коэффициенты, как при твердении в нормальных условиях (0,91-0,98), так и при ТВО (0,88-0,91), что подтверждает весьма плотную структуру бетона на смешанных вяжущих с микрозаполнителем из материала заполнителя, так как при этом, как было показано выше, уплотнена контактная зона цементного камня с заполнителем.

Причем, несмотря на разный химико –минералогический состав заполнителей, плотная упаковка структуры бетона обнаружена у всех образцов.

Таблица 4.4– Морозостойкость бетонов на смешанных вяжущих

№ п/п	Способ твердения	Прочность перед началом испытания (28 сут.)	Число циклов попеременного замораживания и оттаивания					
			50			100		
			Rз	Rэ	Kмпз	Rз	Rэ	Kмпз
1	Нормальное твердение ТВО	22,7	22,9	21,2	1,01	22,24	23,9	0,98
		23,2	23,4	24,4	1,00	21,20	24,9	0,91
2	Нормальное твердение ТВО	23,5	23,7	24,2	1,01	22,56	24,8	0,96
		23,7	23,8	24,5	1,01	22,5	24,9	0,85
3	Нормальное твердение ТВО	22,5	22,8	23,1	1,01	21,6	23,7	0,96
		22,9	22,8	23,7	0,99	21,5	24,5	0,94
4	Нормальное твердение ТВО	23,4	24,1	24,1	1,02	21,99	24,9	0,84
		23,8	23,6	24,7	0,99	21,7	24,9	0,91
5	Нормальное твердение ТВО	23,4	23,1	24,3	0,99	21,06	25,1	0,90
		23,8	23,2	24,8	0,97	21,18	21,1	0,89
6	Нормальное твердение ТВО	23,6	23,3	24,1	0,98	21,50	24,9	0,91
		23,9	23,1	24,5	0,97	21,20	25,2	0,89
7	Нормальное твердение ТВО	21,6	19,9	22,1	0,92	19,40	22,9	0,85
		22,5	18,9,	22,9	0,84	19,10	23,2	0,84

Одной из важнейших свойств бетона является водонепроницаемость. В основном она определяется капиллярной пористостью. При этом основными путями фильтрации воды в бетонах является растворная часть и зона контакта между нею и крупным заполнителем.

Водонепроницаемость бетонов определялась на стандартных образцов –цилиндрах 0,15 м и высотой 0,15 м. в возрасте 1 и 6 месяцев.

Результаты исследований приведены в табл. 4.5.

Как следует из табл. 4.6. водопроницаемость бетонов из всех смесей, твердевших в нормальных условиях и в условиях тепловлажностной обработки, повышается одинаково и к 6 месячному возрасту достигает марки В-8, что свидетельствует о схожей структуре исследуемых образцов, способной со временем уплотняться за счет дальнейшего протекания гидратационных процессов.

Таблица 4.5–Водонепроницаемость бетонов

№ п/п	Условия твердения	Водопроницаемость (атм), в возрасте, сут.		
		30	60	180
1	Нормальное твердение ТВО	4,2	6,2	8,0
		4,1	6,0	8,0
2	Нормальное твердение ТВО	4,0	6,0	8,0
		4,1	6,2	8,0
3	Нормальное твердение ТВО	4,2	6,3	8,2
		4,1	6,1	8,0
4	Нормальное твердение ТВО	4,2	6,2	8,2
		4,1	6,1	8,0
5	Нормальное твердение ТВО	4,2	6,0	8,1
		4,2	6,0	8,1
6	Нормальное твердение ТВО	4,0	6,0	8,0
		4,1	6,2	8,2
7	Нормальное твердение ТВО	4,2	6,2	8,0
		4,1	6,1	8,0

Выводы:

-На основе композиционных цементов, полученных с использованием микронаполнителей из карбонатных пород, гранита, заполнителей из тех же горных пород получены бетоны М 200, Мрз100, В-8.

-Использование в бетонах химически активных заполнителей (известняк) и композиционных вяжущих с одноименными наполнителями обуславливает образование прочной контактной зоны между цементным камнем и заполнителем и повышению долговечности бетона (морозостойкости) и водонепроницаемости.

4.2 Модифицированные бетоны с использованием заполнителей различного химико-минералогического состава

Был подобран состав бетона М200 на основе природного полевошпатового песка, портландцемента М400 Д20 и известкового щебня, как наиболее активного из рассматриваемых заполнителей.

Характеристики материалов и составов бетонной смеси приведены в главе 2.

Реологические свойства бетонной смеси и физико-механические характеристики бетона приведены в табл. 4,5 (1 состав).

Бетонная смесь характеризуется подвижностью 3,5 см, жесткостью 6 сек. Прочностные характеристики бетона соответствуют заданной марке (19,6 МПа).

В качестве вяжущего был использован цемент марки 400 при расходе 280-300 кг на 1 м³ бетона.

Структурообразование и твердение рассматриваемого состава происходит в процессе гидратации портландцемента. Использование химически активного карбонатного заполнителя, как показано выше, способствует образованию прочной и плотной контактной зоны цементного камня с заполнителем, минеральный состав которого представлен гидрокарбоалюминатом кальция состава $C_3A-CaCO_3-11H_2O$; C_3AH_3 .

Одним из эффективных путей управления структурой цементных бетонов является введение модификаторов, в частности суперпластификаторов в процессе изготовления бетонных смесей. Механизм воздействия пластификаторов заключается в значительном повышении подвижности, удобоукладываемости и жизнеспособности бетонной смеси с повышением ее гомогенности и снижением дефектности структуры бетона; снижается общая и капиллярная пористость и повышается прочность.

Использование кремнесодержащего компонента в составе смеси способствует химическому превращению в гидросиликаты кальция

механически слабой гидратной фазы портландцемента - гидроокиси кальция с повышением общей объемной прочности цементного камня.

Расходование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на реакцию с микрокремнеземом будет снижать рН как в межпоровом, межкристаллическом пространстве, так и в фазообразующих порах (микрокапиллярах), тем самым интенсифицируются процессы структурообразования

В таблице 4.6 приводятся результаты исследования влияния наполнителей совместно с пластифицирующей добавкой на реологические свойства бетонной смеси и прочность бетона.

С целью выявления воздействия пластифицирующей добавки на свойства бетонной смеси и характеристики бетона в состав 2 было добавлено до 1% глениума. Из приведенных данных ярко виден пластифицирующий эффект глениума-значительное повышение подвижности смеси. Осадка конуса смеси повышается до 11,5 см, жесткость до 2 сек, повышается гомогенность смеси, так как пластификация ее способствует облегчению перемешивания.

Прочность образцов нормального твердения с глениумом (22,6 МПа) превышает прочность бездобавочного бетона (19,6 МПа), однако при тепловлажностной обработке прочность ниже прочности бездобавочного бетона (14,4 МПа).

При гидратации цемента в обычных условиях в структуре цементного камня образуется до 40% портландита – кристаллической гидроокиси кальция, который представляет собой крупные кристаллы, легко растворяются в воде (1,65 г/л при 20⁰С), обладают низкой прочностью и твердостью (2 по шкале Мооса). Поэтому для упрочнения цементного камня необходимо использовать аморфный кремнезем, который способен вступить в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при обычных температурах.

Поэтому в состав 3 введен 5% микрокремнезема от массы цемента. Средний размер частиц микрокремнезема ~ 200 мкм, его взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ идет на границе микро- и макро- пористости образца и способствует

снижению дефектности структуры, образованию мелкокристаллической структуры и значительному повышению эксплуатационных и прочностных характеристик бетона. При этом происходит образование гидросиликатов низкоосновных, что повышает прочность бетона на 24%. А при совместном использовании микрокремнезема с глениумом (состав 4) прочность повышается до 25-30%.

Учитывая, что добавка микрокремнезема повысит себестоимость продукции, можно использовать кремнеземсодержащую добавку ХОСР, который является пироженным отходом обогащения сурьмяных руд.

С целью экономии вяжущего в состав 5 был добавлен кремнеземсодержащий отход ХОСР до 15% от массы цемента.

Из приведенных данных видно, что добавка тонкодисперсного кремнеземсодержащего отхода, представленного в основном частично аморфизированным кварцем (SiO_2) и кальцитом (гл. 2), способствует упрочнению бетона т.к., указанные минералы принимают участие в гидратации портландцемента. Этот факт подтверждает значение прочности нормального твердения (21,6 МПа), которая несколько превышает прочность бездобавочных образцов. Особенно эффективное воздействие на процесс твердения бетона добавка -ХОСР оказывает при тепловлажностной обработке, что подтверждается повышением прочности до 19,2 МПа. Плотность образцов остается практически близкой к плотности бездобавочных бетонов.

Значительный эффект упрочнения оказывает совместное воздействие ХОСР с глениумом- прочность бетона повышается на 24%.

Таким образом, используя в качестве заполнителей химически активные материалы (известняк), пластифицирующие добавки (до 1 %) совместно с активными кремнеземсодержащими отходами, можно получить модифицированные бетоны повышенной прочности, чем бездобавочные. Структура бетона характеризуется повышенной прочностью контактной

зоны цементного камня с заполнителем вследствие химической активности заполнителя из местных карбонатных пород.

Использование отхода сурьмяного производства кремнеземсодержащей добавки (ХОСР) до 15% взамен портландцемента с 1% пластификатора способствует повышению удобоукладываемости бетонной смеси, ее гомогенизации, дальнейшему направленному структурообразованию бетона, повышению его прочностных характеристик, снижению расхода цемента, утилизации промышленного отхода и снижению себестоимости продукции.

Изготовлены бетонные смеси на основе композиционных цементов с наполнителями, а в качестве заполнителя были использованы материалы различного химико-минералогического состава.

В качестве мелких заполнителей использовался песок из местных карьеров, характеристики которого приведены в главе 2. Расход композиционного вяжущего составляет 310-340 кг/м³ бетона. Прочностные характеристики бетона приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Влияние модифицирующих добавок

№ п/п	Наименование состава	ОК, см	Жесткость, сек	Прочность после пропарки R _{сж} , МПа	ρ, кг/м ³	Прочность ч-з 28 сут R _{сж} , МПа
1	Без добавки	3,5	6	14,85	2330	19,6
2	Добавка глениум 1%	11,5	2	14,4	2310	22,6
3	Микрокремнезем - 5% от массы П/Ц	0	9	20,65	2340	25,6
4	Микрокремнезем (5%) совместно с глениумом 1%	3	5,9	21,25	2350	29,7
5	Добавка ХОСР 15% от массы П/Ц	3	6,63	19,2	2360	21,5
6	Добавка ХОСР 15% совместно с глениумом 1%	11	4	15,5	2380	25,6

В таблице 4.7 приведены реологические свойства бетонных смесей и прочностные характеристики бетонов, изготовленных с использованием композиционных вяжущих (содержащих 20% известняка), композиционных вяжущих содержащих 20% известняка и 1% глениума.

Состав 5 представлен бетоном, изготовленным на портландцементе без добавок. В качестве крупного заполнителя используется гранитный щебень, а мелкого заполнителя – природный камень, смесь характеризуется жесткостью 10 сек.

В составах 1-2 в качестве вяжущего использованы цементные композиционные вяжущие, с содержанием известковой муки 20% (составы 1,2) КИВ, в составах 3-4 вяжущие с совместным содержанием известняка (20%) и 1 глениума.

Таблица 4.7 – Свойства бетонных смесей и бетонов на композиционных вяжущих

№ п/п	Наименование состава	ОК, см	Жесткость бетона, сек	После пропарки	Через 28 суток твердение в нормальных условиях	
					R _{сж} , МПа	ρ, кг/м ³
1	КИВ:Ищ:Ип:В	0	6,5	13,37	2200	17,7
2	КИВ:Грщ:П:В	3	3,6	14,1	2180	18,85
3	КИВд:Ищ:Ип:В	5	3,9	11,56	2230	15,96
4	КИВд:Грщ:П:В	8	2,7	13,61	2240	17,86
5	ПЦ 400 Д20:Гр.щ.:П:В	0	10	14,8	2250	19,7

*Грщ – гранитный щебень; В – Вода; КИВ (20+80) – известняк 20%, цемент 80%; КИВд (20+79+1) – известняк 20%, цемент 79%, хим. добавка (глениум) 1%. И_п – дробленый известковый песок; П- природный песок.

В качестве крупного заполнителя использовали

известковый(КИВд:Ищ), гранитный щебень (Грщ), а в качестве мелкого - дробленый известковый песок (Ип) и природный песок. В составы (1-4) был добавлен 1% микрокремнезема.

В составе 1 использованы композиционные вяжущие с известковым наполнителем и одноименные заполнители. Несмотря на то, что при измельчении кальцит оказывает пластифицирующее воздействие на портландцемент, смесь состава 1 характеризуется жесткостью 6,5 с, что можно объяснить крупностью дробленого песка.

Плотность образцов составляет 2200 кг/м^3 ; прочность - 13,37 МПа (после ТВО) и 17,7 МПа в 28 суточном возрасте твердения в нормальных условиях.

Состав 2 изготовлен на основе композиционного вяжущего с известняком с заполнителями: крупный гранитный щебень и мелкий природный песок. Благодаря гранулометрическому составу природного песка ($M_k=2,0$) подвижность смеси повышается ($OK=3 \text{ см}$), повышается прочность образцов как при ТВО (14,1 МПа), так и в 28 суточном возрасте (18,85 МПа).

Несмотря на химическое сродство материалов в первом составе, прочность образцов на гранитном щебне и природном песке (состав 2) выше (18,85 МПа).

Повышение прочности на гранитном щебне и природном песке обусловлено более высокой прочностью гранита, чем известняка, несмотря на то, что по дробимости гранитный и известковый щебень относятся к марке 1200, но при работе в бетоне каркас из гранита прочнее, а природный песок, благодаря гранулометрии обуславливает образование более плотной упаковки.

Составы 3,4 отличаются содержанием глиениума (1%), пластифицирующее действие которого видно из подвижности смесей (5-8 см).

Прочность на гранитном щебне и природном песке также выше (17,86 МПа), чем на известковых заполнителях (15,96 МПа).

Таким образом, из приведенных данных видно, что при использовании композиционных цементных вяжущих в тяжелых бетонах повышение прочности наблюдается при использовании гранитного щебня с природным песком (составы 2;4), что обусловлено более высокой прочностью заполнителя и гранулометрическим составом природного песка, в котором доминирует большое количество мелких зерен, что способствует более плотной упаковке зерен.

Присутствие в вяжущем микронаполнителей из активной известковой породы способствует образованию плотной упаковки и участию наполнителя в процессе гидратации вяжущего, что отмечалось выше. Однако при гидратации смеси ощущается нехватка гелеобразной составляющей, что восполняется связыванием микрокремнезема с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образованием CSH (низкоосновных гидросиликатов кальция).

Выводы:

-Совместное воздействие (ХОСР) кремнеземсодержащей добавки до 15% отхода сурьмяного производства с пластификатором способствует направленному структурообразованию бетона, повышению его прочностных характеристик и снижению расхода цемента.

-Использование в качестве заполнителей химически активных материалов, пластифицирующих добавок (до 1 %) совместно с активными кремнеземсодержащими отходами, способствует получению модифицированного бетона, характеризующейся плотной структурой с прочной контактной зоной цементного камня с заполнителем.

4.3 Мелкозернистый бетон (МЗБ) на композиционных вяжущих веществах

Мелкозернистый бетон практически применим для широкой номенклатуры изделий. Исключение могут составлять наружные стеновые панели, изготавливаемые из легкого и ячеистого бетонов, а также несущие конструкции длиной 12 м и более (строительные балки, фермы и т.д.).

Исследования Баженова Ю.М., Волженского А.В., послужили толчком к развитию технологии МЗБ в бывшем СССР. В настоящее время одним из перспективных направлений производства бетонных и железобетонных изделий считается изготовление их из МЗБ.

Свойства МЗБ определяются соотношением компонентов П:Ц, водопотребностью смеси, способом уплотнения, свойствами используемого песка и цемента, использованием добавок и т.д. Значительный интерес представляют МЗБ на композиционных вяжущих с использованием в качестве заполнителей природных песков и песков, полученных дроблением.

На основе композиционных известковых вяжущих веществ (КИВ) состава Ц:И-80:20 с использованием в качестве заполнителя природного (П) и дробленого известкового песков был получен мелкозернистый бетон.

Физико-механические характеристики природного и дробленного песка приведены в табл. 4.8, из которой видно отличительные особенности песков. Дробленный песок отличается повышенным модулем крупности (Мк) и доминирующим составляющим (61%) является фракция 1,25-2,5 мм, что определяет пониженную характеристику удельной поверхности (29,8 см²/г)

Таблица 4.8- Физико –механические характеристики песка

№ п/п	Наименование	1,25-2,5	1,25-0,63	0,63-0,315	0,315-0,16	0,16	$\rho_{\text{пас}}$, кг/м ³	S , см ² /м	Мк	П, %
1	Природный	17,3	24,1	16,5	10,4	2,3	1,475	34,7	2,68	42
2	Дробленный	61	24,0	9,0	3,5	5,5	1,49	29,8	4,3	39

Для сравнения мы использовали природный песок, который просеяли на четыре фракции 1,25-0,63%; 0,63-0,135; 0,135-0,14%; 0,14-0,063. Путем регулирования их соотношения были получены составы песков, которые характеризовались наибольшей насыпной плотностью 1690 кг/м³ и 1750 кг/м³ (табл.4.9).

Таблица 4.9 -Физико –механические характеристики фракционированного песка

№ п/п	1,25-0,63	0,063-0,315	0,315-0,14	0,14-0,063	$\rho_{нас},$ кг/м ³	$S_s,$ см ² /г	Мк	П, %
1	60	10	30	-	1690	39,6	2,3	34,3
2	70	-	10	20	1750	49,5	2,5	39,6

Кроме максимальной упаковки зерен песка, важную роль при получении мелкозернистых бетонов играет удельная поверхность заполнителя, влияющая на водопотребность смеси и площадь сцепления зерен заполнителя с цементной матрицей.

Модуль крупности I состава 2,3; II состава 2,5. Удельная поверхность по Ладинскому составляет: 39,6 см²/г и 49,5 см²/г. Пустотность в уплотненном состоянии составляет 34,3 и 39,6%.

На основе фракционированных песков получен МЗБ, характеристики которого приведены в табл. 4.10 (составы 2,3)

Таблица 4.10- МЗБ на портландцементе и природном песке состава 1:1

№ п/п	Наименование состава	В/Ц	Подвижность	Плотность образца, кг/м ³	Прочность Rсж, МПа	
					ТВО	Н.У. 28 сут.
1	Ц:П	0,30	107	2300	22,8	35,2
2	Ц:П (фр. I)	0,28	115	2390	28,9	41,3
3	Ц:П (фр. II)	0,27	114	2350	31,01	44,3
4	КИБ:П	0,32	108	2330	20,3	29,0
5	КИБ:Ип	0,30	106	2200	17,1	26,8

Из приведенных данных видно, что МЗБ на основе ПЦ М400 и природном песке характеризуется прочностью 35,2 МПа при твердении в нормальных условиях, при ТВО – 22,8 МПа, что составляет 65% от прочности нормального твердения.

Составы 2 и 3 отличаются гранулометрией используемых песков, которые подобраны путем подбора соотношения фракций с целью минимизации межзерновой пустотности. Характеристики этих песков приведены в табл. 4.8.

Пески в составах 2 и 3 отличаются не только минимальной межзерновой пустотностью, но и повышенной удельной поверхностью в сравнении с природным песком. Этот фактор способствует повышению контакта зерен заполнителя с частицами вяжущего и значительному повышению прочности.

Образцы из состава 4 изготовлены на известковых композиционных вяжущих и природном песке, характеризуются прочностью, соответствующей марке 300.

При использовании композиционных вяжущих и дроблёных песков (5) получен МЗБ М 250.

В табл. 4.11 приведены характеристики МЗБ состава 1:2

Таблица 4.11 – Характеристики МЗБ

№ п/п	Наименование состава	Подвижность, мм	Плотность образца, ρ , кг/м ³	Прочность на сжатие, после ТВО, $R_{сж}$, МПа	Через 28 суток, $R_{сж}$, МПа
1	Ц:П 1:2	70	2300	12,2	30,4
3	КИВ: Пп 1:2	70	2230	6,05	15,4
5	КИВ: Ип 1:2	50	2180	5,09	13,93

Образцы из портландцемента и природного песка в соотношении (1:2) характеризуются прочностью 12,2 МПа и 30,4 МПа.

При использовании в МЗБ КИВ и природного песка прочность образцов состава 1:2 имеют прочность 6,05 (пропаренные) и 15,4 МПа (28с).

Состав, изготовленный с использованием КИВ и известкового песка состава 1:2 имеет прочность при использовании известкового песка 5,09 и 13,93 МПа.

Таким образом, при использовании композиционных вяжущих (КИВ) и, как природных, так и дробленых песков, прочность образцов МЗБ состава 1:1; 1:2 достаточно высокая и соответствует М300 (1:1); М150 (1:2).

Были определены основные физико-механические свойства МЗБ на композиционных вяжущих. Результаты исследований приведены в табл. 4.12.

Истираемость МЗБ определялась согласно действующей технической документации МЗБ, приготовленный на основе КИВ как на природном (3, 4), так и известковом песке (5, 6), ниже истираемости образцов из чистого цемента и природного песка (состав 1,2). Снижение истираемости МЗБ из указанных составов можно объяснить наличием в составе бетона известняка, который характеризуется повышенной твердостью и прочностью.

Таблица 4.12 – Физико-механические свойства мелкозернистого бетона

№ п/п	Наименование	В, %	Прочность при сжатии, МПа	Рист, г/см ²	Мрз, цикл	Пор, %
1	Ц:П 1:1	3,3	35,2	0,25	288	7,0
2	Ц:П 1:2	3,9	30,4	0,26	265	7,1
3	КИВ: Пп 1:1	4,5	28,0	0,22	210	9,7
4	КИВ: Пп 1:2	3,9	15,4	0,21	215	9,1
5	КИВ: Ип 1:1	6,39	25,8	0,20	210	9,6
6	КИВ: Ип 1:2	7,8	19,93	0,19	210	11,5

Значительное снижение истираемости у состава 6 подтверждает вышесказанное, т.к. в этом составе количество известкового песка вдвое меньше, чем в составе 5.

Незначительно снижается Мрз в сравнении с Мрз МЗБ на чистом цементе и песке. Однако значение Мрз довольно высокое 200-225 циклов. Морозостойкость определялась ускоренным методом.

Выводы по 4 главе

- При использовании в качестве заполнителей химически активных материалов, пластифицирующих добавок (до 1%) совместно с кремнеземсодержащими отходами, можно получить модифицированные бетоны, структура которых характеризуется повышенной прочностью контактной зоны цементного камня с заполнителем.

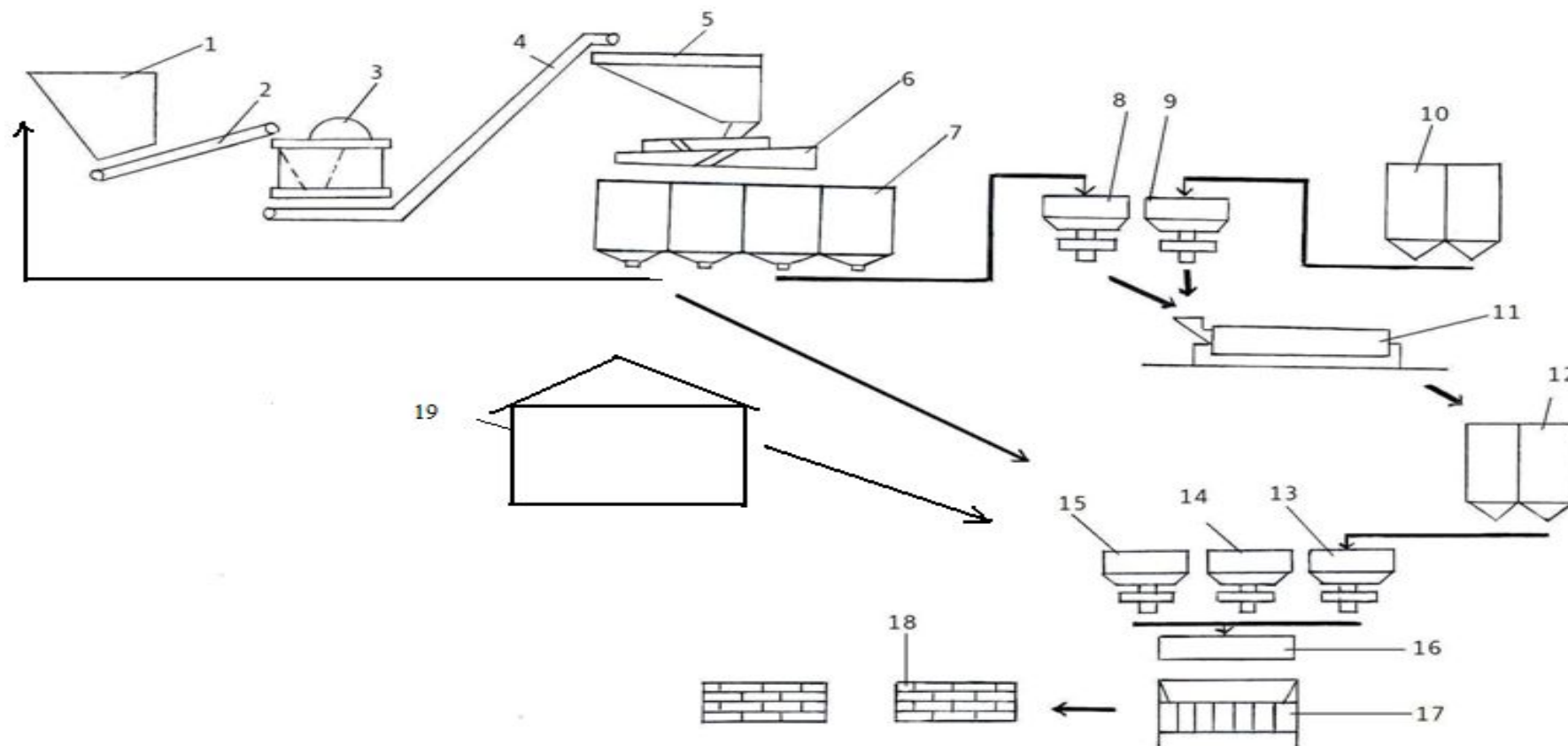
- Использование активной кремнеземсодержащей добавки с пластификатором способствует направленному структурообразованию бетона, повышению его прочностных характеристик и снижению расхода цемента.

- При использовании гранитного щебня с природным песком и композиционных цементных вяжущих в тяжелых бетонах, повышение прочности обусловлено твердостью заполнителя, гранулометрическим составом мелкозернистого песка, что способствует более плотной упаковке зерен.

- В процессе гидратации композиционных цементных вяжущих с микрозаполнителями из каменных материалов недостаточность гелеобразной составляющей для связывания твердых частиц восполняется добавкой 1-2% микрокремнезема и связыванием с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образованием CSH (низкоосновного гидросиликата кальция).

- МЗБ на основе известьсодержащих композиционных вяжущих характеризуется пониженной истираемостью и повышенной морозостойкостью 200-220 циклов.

Технологическая схема производства композиционных вяжущих веществ и изделий на его



ОСНОВЕ

Рис. 4.2. Технологическая схема производства композиционных вяжущих веществ и изделий на его основе. 1- приемный бункер; 2-4- ленточный транспортер; 3-щековая дробилка; 6-грохот; 7-силосы для разных фракций; 8-бункер с питателем; 9-бункер цемента с питателем; 10-силос для хранения цемента; 11-шаровая мельница; 12-силос для композиционных вяжущих; 13-бункер для вяжущего с питателем; 14- бак для воды и химических добавок с дозатором; 15-бункер для заполнителя; 16-бетономешалка; 17-вибропрессовочная установка для формования брусчаток; 18-склад готовой продукции; 19-промежуточный склад для песка.

ГЛАВА 5 ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

5.1 Полупромышленные испытания

Для подтверждения достоверности проведенных исследований в условиях производства АО «Каухар-Таш» проведены испытания по получению цементных композиционных вяжущих (КГВВ) с наполнителями из гранита.

В качестве сырьевых материалов был использован портландцемент Кантского цементного завода М400 ГОСТ 10178-85; гранитная мука и химическая органическая добавка. Портландцемент характеризуется нормальной густотой 23,7 %; тонкостью помола 90 % (прошло через сито 008); сроками схватывания: начало 2ч. 50мин; конец 6ч. 42мин; прочностью, в МПа: при изгибе – 8,3; при сжатии – 40,8. Минералогический состав цемента представлен содержанием (6%): C_3S -61; C_2S -17; C_3A -6, C_4AF -13.

Химический состав материалов приведен в табл. 5.1

Таблица 5.1– Химический состав сырьевых материалов

Материалы	Содержание оксидов									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	П.п.п
Клинкер КЦЗ	21,98	5,04	4,11	65,27	-	1,57	0,65	-	0,12	0,16
Гранит- наямука	59,07	16,76	9,4	2,91	0,56	3,46	4,59	0,63	0,06	2,55

На основе проведенных исследований было установлено, что добавка в цемент до 20% тонкоизмельченной гранитной муки не снижает физико-механические характеристики цемента. Поэтому в производственных

условиях готовили композиционные цементные вяжущие с содержанием гранитной муки до 20 % и 1 % химической добавки. Компоненты в соответствующих соотношениях перемешивали и измельчали в шаровой мельнице до полной гомогенизации.

Результаты испытаний приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2 – Физико-механические характеристики композиционных вяжущих

№ п/п	Тон- кость помола	Плот- ность ист. $\rho_{ист.}$ г/см ³	Плот- ность нас. $\rho_{нас.}$ г/см ³	Норм. Гус- тота НГ %	Сроки схваты- вания		Плот- ность $\rho_{обр.}$ г/см ³	Предел прочности после пропарки	
					нач. час, мин	кон. час, мин		$R_{изг}$ МПа	$R_{сж}$ МПа
1	96,8	3,02	1,09	21,9	3,5	6,1	2,18	5,4	27,1
2	91,8	3,07	1,08	22,8	3,33	5,17	2,2	4,8	27,8
3	96,4	2,75	1,085	22,5	3,75	5,33	2,19	5,1	27,1

Из приведенных данных видно, что полученные цементные композиционные вяжущие по основным показателям физико-механических характеристик отвечают требованиям ГОСТ 10178-85.

5.2 Производство изделий на основе цементных композиционных вяжущих (КГВ) в промышленных условиях с содержанием 20 % наполнителя (гранитная мука) и 1 % химических добавок

В условиях производства ОсОО ЖБИ БС изготовлена партия тротуарных брусчаток из мелкозернистого бетона на основе композиционных цементных вяжущих с содержанием 20 % наполнителя

(гранитная мука) и 1 % химических добавок, характеристики которых приведены в табл. 5.2.

В качестве заполнителя использовался песок, полученный дроблением гранитной породы, гранулометрический состав которого приведен в табл. 5.3.

Таблица 5.3 – Гранулометрический состав дробленого песка

Гранулометрический состав										Прошло через 0,16	сум ма	МК
Размеры сит, мм												
2,5		1,25		0,63		0,315		0,16				
час	пол	час	пол	час	пол	час	пол	час	пол			
17,6	17,6	23,7	41,3	14,5	55,8	7,5	63,3	4,9	68,2	32,3	100	2,45

Песок характеризуется: истинная плотность: $2,63 \text{ г/см}^3$, средняя плотность: $2,56 \text{ г/см}^3$, насыпная плотность $1,551 \text{ г/см}^3$, и пустотность 42%.

Был использован мелкозернистый бетон состава 1:1.

Физико-механические характеристики изделий приведены в табл.5.4.

Таблица 5.4–Физико-механические свойства тротуарных брусчаток

№ п/п	Водопоглощение В %	Прочность при сжатии, МПа $R_{сж28}$	Истираемость $R_{ист} \text{ г/см}^2$	Морозостойкость МРЗ цикл	Пор %
1	6,39	29,0	0,14	220	9,9
2	4,5	29,0	0,21	220	10,1
3	6,3	21,6	0,16	251	9,5

Полученные изделия отвечают требованиям ГОСТ 17608-91, ТУ 5716-001-20810230-2000.

5.3 Расчет условной экономической эффективности по результатам выпуска цементного композиционного вяжущего с гранитным наполнителем и глиной (КГВВ) и брусчатки размером (20*20*4,7 см) на его основе

1. Удельный расход сырьевых материалов на 1 т КГВВ составляет:
в (%), 70:20:10:

Цемент – 700 кг;

гранит – 200 кг;

глина – 100 кг.

2. Расчет стоимости сырьевых материалов на 1 т КГВВ :

Цемент – $5400 * 0,70 = 3780,0$ сом;

гранит – $400 * 0,20 = 80,0$ сом;

глина – $500 * 0,10 = 50,0$ сом.

3. Статьи расходов при производстве КГВВ в табл.5.5.

* Стоимость сырьевых материалов взята из данных действующих предприятий.

** В статьях 5 «дополнительная заработная плата», 7 «расход на содержание эксплуатационного оборудования», 8 «цеховые расходы», 9 «общезаводские расходы» были использованы данные действующих предприятий.

*** Отчисления на соцстрах рассчитаны из расчета 17,25 % от фонда заработной платы.

НДС составляет 12% от расходов на материалы (500,1 сом).

Налоги на чрезвычайные ситуации – 1,5% от общих расходов (62,5 сом).

Местные налоги составляют 2% от суммы расходных статей (83,3 сом).

Прибыль по стройиндустрии составляет 8% от общей стоимости
 $П = 4773,1 * 0,08 = 381,8$ сом.

4. При условии выпуска КГВВ 10000т в год экономический эффект составит 3818000 сом.

Экономический расчет на 1 м² брусчатки

1. Удельный расход сырьевых материалов на 1 м² (25шт) составляет:
 КГВВ – 51,25 кг;
 песок – 58,75 кг;

Таблица 5.5 – Калькуляция себестоимости 1 т. КГВВ

№ п/п	Наименование статей расхода	Ед.изм	Расход на 1т	
			К-во	В сомах
1	Сырьевые материалы			
	Цемент	т	0,70	3780,0
	гранит	т	0,20	180,0
	Глина	т	0,10	50,0
	Итого			3950,0
Вспомогательные материалы				
2	Энергия на технологические нужды	кВт/ч	25,1	30,1
3	Основная заработная плата	сом	-	10,6
4	Дополнительная заработная плата	сом	-	1,5
5	Отчисления на соцстрах	%	17,25	2,1
6	Расход на содержание эксплуатационного оборудования	сом	-	50,2
7	Цеховые расходы	сом	-	40,1
8	Общезаводские расходы	сом	-	42,6
9	Себестоимость продукции	сом		4127,2
10	НДС	%	12	500,1
11	Налоги ЧС	%	1,5	62,5
12	Местные налоги	%	2	83,3
	Полная стоимость	сом	-	4773,1

2. Расчет стоимости сырьевых материалов:

КГВВ – $0,05125 * 4773,1 = 244,6$ сом;

базальтовый песок – $0,05875 * 800 = 46,4$ сом;

3. Статьи расходов при производстве брусчатки из расчета 25шт. приведены в табл.5.6

Таблица 5.6 – Калькуляция себестоимости на 25 шт. брусчатки

№ п/п	Наименование статей расхода	Ед.изм	Расход на 1м ²	
			К-во	В сомах
1	Сырьевые материалы			
	КГВВ	кг	51,25	244,6
	песок	кг	58,75	46,4
	Итого			291,0
Вспомогательные материалы				
2	Энергия на технологические нужды	кВт/ч	2.0	2,4
3	Расход на содержание эксплуатационного оборудования	сом	-	5,2
4	Цеховые расходы	сом	-	4,1
5	Основная заработная плата	сом	-	5,3
6	Дополнительная заработная плата	сом	-	2,5
7	Отчисления на соцстрах	%	17,25	1,3
8	Себестоимость продукции	сом		312,7
9	НДС	%	12	37,5
10	Налоги ЧС	%	1,5	4,6
11	Местные налоги	%	2	6,2
12	Полная стоимость	сом	-	361
	Стоимость 1 шт.			14,4

Прибыль по стройиндустрии составляет 8% от стоимости 1 шт.

$$П = 14,4 \times 0,08 = 1,15 \text{ сом.}$$

4. При условии выпуска брусчатки 1000000 шт. в год экономический эффект составит 1150000 сом.

Выводы по 5 главе

– В условиях производства «Каухар-Таш» выпущены цементные композиционные вяжущие с наполнителем (20 % гранитной муки; 1 % глениума) по физико-механическим характеристикам соответствующие ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент»

– Выпущена опытная партия тротуарных брусчаток по физико-механическим характеристикам соответствующая требованиям ГОСТ 17608-91, ТУ 5716-001-208130-2000.

– При условии выпуска КГВВ 10000 т. в год экономический эффект составит 3818000 сом.

Разработана нормативно-техническая документация:

1. Техкарта по производству цементных композиционных вяжущих веществ с наполнителями из магматических пород.
КГП 21572462-001-01-14
2. Техкарта по производству тротуарных брусчаток на основе цементных композиционных вяжущих веществ с наполнителями из магматических горных пород. КГП 21572462-001-02-14
3. СТО Цементные композиционные вяжущие вещества с наполнителями из магматических пород. СТО 21572462-001-03-14
4. СТО Брусчатка из магматических горных пород.
5. СТО 21572461-001-01-14

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ:

1. Разработана энерго-ресурсосберегающая технология изготовления мелкоштучных изделий на основе композиционных цементных вяжущих из модифицированного мелкозернистого бетона (МЗБ), характеризующегося повышенными эксплуатационными свойствами.

2. При совместном измельчении цемента, пластифицирующей добавки с известняком получены вяжущие низкой водопотребности, характеризующиеся НГ 16,5-18,5%, ускоренными темпами набора прочности, позволяющими изготавливать изделия на их основе по короткому режиму ТВО при пониженной температуре или без него.

3. При совместном использовании глинистого компонента и прочной каменной породы в составе композиционных цементов устраняются деструктивные процессы, происходящие при гидратации клинкерных минералов, повышается плотность упаковки гидратированных зерен цемента и адгезионные связи вяжущего с заполнителем.

С использованием ЭСМ оптимизированы составы и свойства композиционных вяжущих с комбинированным наполнителем (гранитной мукой ($X_1=10-12\%$) и суглинком ($X_2=5-15\%$), которые характеризуются прочностью, соответствующей марке исходной цементной матрицы.

4. Композиционные вяжущие с содержанием глиежа характеризуются повышенной адгезией к различным поверхностям ($R_{изг}$ свыше 3 МПа), пониженными усадочными деформациями, т. к. глиеж обладает отчетливо выраженными адсорбционными и структурообразующими свойствами. В контактной зоне глиежсодержащих – цементов с заполнителями образуются волокнистые гидросиликаты тоберморитоподобного типа и остроугольные кристаллогидрогранаты с повышенным содержанием SiO_2 , которые при переплетении между собой и с клинкерными минералами создают монолитный сросток.

5. Использование химически активных заполнителей, пластифицирующих добавок (до 1%) совместно с активными кремнеземсодержащими отходами способствует повышению реологических свойств смеси и направленному структурообразованию, и получению бетона, характеризующегося плотной структурой с прочной контактной зоной, повышением его прочностных характеристик и снижением расхода цемента.

6. При использовании крупного дробленого известкового песка и композиционного известкового вяжущего с химической добавкой происходит оптимизация микроструктуры цементного камня и макроструктуры МЗБ за счет регулирования пластичности цементного теста с образованием насыщенного цементного геля, обволакивающего зерна наполнителя с образованием при твердении плотного и прочного конгломерата.

7. Разработка технологии композиционных малоклинкерных цементов, полученных с использованием микронаполнителей из отходов камнеобработки карбонатных пород, гранита, глиежа и модифицированных бетонов с использованием кремнеземсодержащих отходов сурьмяного производства, является решением экологических проблем очистки и охраны окружающей среды, расширения сырьевой базы, экономии цементных вяжущих и снижения себестоимости продукции.

8. На основе разработанной технологии выпущена опытная партия композиционных вяжущих веществ, тротуарных брусчаток, по физико-механическим характеристикам соответствующая требованиям ГОСТ 17608-91, ТУ 5716-001-208130-2000.

При условии выпуска композиционных гранитсодержащих вяжущих веществ 10000 т в год экономический эффект составит 3818000 сом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абакумов Ю.Н. Технология и повышение качества вяжущих и композиционных материалов.- Белгород: 1989. – 132 с.
2. Абдыкалыков А.А. Экспериментально-теоретические основы оптимизации реологических и прочностных свойств наполненных композиционных материалов. – Бишкек: Технология, 2000. – 252 с.
3. Абдыкалыков А.А., Ассакунова Б.Т., Мамбеталиева Д.А., Маразыкова Б.Б. Применение отходов промышленности при получении вяжущих материалов / Сб. науч. Тр. Нац. Академии наук КР. – Бишкек, 1998.– 164 с.
4. Ассакунова Б.Т., Касымов Т.М. Использование базальтовой породы в производстве цементов / Проблемы строительства и архитектуры на пороге XXI века: Материалы международной научно-практической конференции посвященной 45-летию образования строительного факультета. – Бишкек. 2000. – С.140-146.
5. Абдылдаева А.К., Мамытов А.С. Влияние материалов различного химико-минералогического состава на свойства портландцемента. //Научный и информационный журнал, Материаловедение. – Бишкек, 2013. – С. 93-97.
6. Астанский Л.Л.. Исследование процессов гидратации и твердения специальных цементов // Труды НИИцемент. М., 1980.– С.10-16.
7. Астанский Л.Ю., Люсов А.Н. Экономика, организация и планирование цементной промышленности. – М.6 Стройиздат, 1984.– 299 с.
8. Астреева О.М. Изучение процессов гидратации цементов. М.: Госстройиздат, 1961. – 64 с.
9. Атакузиев Т.А., Кузнецова Т.В., Искандерова М.И. Цветные цементы по малоэнергоемкой технологии. – Ташкент: Фан, 1988. – 101 с.
10. Аяпов У.А. О теории действия и классификации добавок-ускорителей твердения цемента. – В кн.: Тр. VI Междунар. конгр. по хим. цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 132-153.

11. Аяпов У.А. Исследование процессов твердения вяжущих с добавками – интенсификаторами. Автореф. дис. д-р.техн. наук. – К. 197.– 52 с.
12. Бабаева Ш.Т., Башлыков Н.Ф., Сорокин Ю.В. Особенности технологии и свойства бетонов на основе вяжущее низкой водопотребности. Промышленность строительных материалов. Сер. 3. промышленность сборного железобетона /ВНИИЭСМ.– М., 1992. –Вып 2. С. – 125.
13. Баженов Ю.М. Способы определения состава бетона различных видов. М.: Стройиздат, 1975. – 268 с.
14. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: АСВ, 2000. – 500 с.
15. Баженов Ю.М. Совершенствование технологии и свойств бетона – важнейший резерв повышение эффективности и качества бетона и железобетона: Сб. тр. VIII Вс. конф. по бетону и жби. М.: Стройиздат, 1977.– С 27-34.
16. Барбашев Г.К., Дрожжи А.Х. Основные направления развития производства цемента // Цемент. –1989. – №4. – С.6-8.
17. Батраков В.Г, Модифицированные бетоны. М., 1999.- 145с.
18. Бенштейн Ю.И., Бутт Ю.М., Тимашев В.В. и др. Кристаллизация гидратных новообразований цементного камня на карбонатной подложке // Силикаты: Труды МХТИ им Д.И. Менделеева, 1971, вып. №4. – 68с.
19. Бикбау М.Я. Атомная структура и механизм полиморфных превращений трехкальциевого силиката. // строительные материалы №12. 2004.- 268с.
20. Бойкий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. М.: Изд-во МГУ, 1964.- т.1, – 489 с.
21. Болдырев А.С., Золотов П.П., Люсов А.Н. Строительные материалы: Справочник. М.: 1989. – 560 с.
22. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1980.– 390 с.

23. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент – минералогический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации. – М.: Стройиздат, 1974.–326 с.
24. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов: Учебн. Пособие. М.: Высшая школа, 1973. – 123с.
25. Белогурова Т.П., Крашенников О.Н. Утилизация вскрышных работ Хибинских апатитонепелиновых месторождений в строительстве // Строительные материалы №7. 2004.- с.-250.
26. Волконский Б.Ф., Судакас Л.Г. Справочник по химии цемента. Л.: 1980. – 220 с.
27. Проблемы вовлечения отходов горнодобывающего производства в хозяйственную деятельность. /Под.ред. Буткевича Г.Р. //Строительные материалы. – №6. – М.: 2013. – С. 62-64.
28. Вознесенский В.А. Современные методы оптимизации композиционных материалов. Киев: Будивельник, 1983. – 144 с.
29. Основные направления ресурсосбережения при строительстве и эксплуатации зданий. Часть 1. Ресурсосбережение на стадии производства строительных материалов, стеновых изделий и ограждающих конструкций //Строительные материалы. – М.: 2012. – С. 12-17.
30. Волконский Б.В., Макашев С.Д., Штейерт Н.П. Технологические, физико-механические и физико-химические исследования цементных материалов. Л.: Стройиздат, 1972. – 404 с.
31. Воробьев В.А., Комар А.Г. Строительные материалы. Изд., 2-е, перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1976. – 158с.
32. VI Всесоюзное научно-техническое совещание по химии и технологии цемента / НИИцемент. М.: 1982. – 49 с.
33. Выровой А.Н., Абдыкалыков А.А. Моделирование и оптимизация процессов структурообразования композиционных материалов. Киев: Общество «Знание» УССР, 1985. – 16 с.

34. Глуховский В.Д. Щелочные и щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны. – Вища школа, 1979. – 211с.
35. Гидратация цементов /Сборник статей/ Ред. А.М. Дмитриев. М.: НИИцемент, 1977. – 95 с.
36. Горчаков Г.И. и др. Состав, структура и свойства цементных бетонов. М., 1976.- 587с.
37. Горчаков Г.И. Повышение морозостойкости и прочности бетона. М.: Промстройиздат, – 107 с.
38. ГОСТ 7473-94. «Смеси бетонные. Технические условия».
39. ГОСТ 24211-91 (2003). «Добавки для бетонов. Общие технические требования».
40. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. – 130с.
41. Глуховский В.Д., Ростовская Г.С. Исследование и внедрение в производство шлакощелочных вяжущих, бетонов и конструкций на их основе – К.: «Знание» 1979.
42. Дворкин Л.И. Оптимальное проектирование состава бетона. Львов: Высшая школа, 1981. – 160с.
43. Джусупова М.А., Мамытов А.С. Оптимизация состава малоклинкерного композиционного вяжущего. // Научный сборник, Моделирование и оптимизация композитов, Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Одесса, 2014. – 17-24с.
44. Дмитриев А.М., Тимашев В.В. Теоретическое и экономические основы получения многокомпонентных цементов // Цемент. 1981. №10, – С.1-3.
45. Жакипбеков Ш.К. Модифицированные малоклинкерные вяжущие и бетоны с использованием техногенных отходов: Автореферат дис. д.т.н. Алматы, 2010. – 35с.
46. Заржицкий С.А. Группировка деформационных свойств карбонатных пород в зависимости от прочности на сжатие и растяжение. //

Технология изготовления заполнителей для бетона и облицовочных изделий из природного камня: Сб. трудов Всесоюзного НИИП по пробл. добычи, трансп. сл. переработки минерального сырья, вып. 28. М.: ВНИПИИСТРОМ – сырья, 1980. – С. 9-10.

47. Зелигман П., Грининг Н. Кинетика и механизм гидратации цемента. – Тр. V Междунар. конгр. по хим. цемента. – М.: Стройиздат, 1973. – 45-52с.

48. Иванов В.А., Городов А.Н. Влияние зернового состава цемента на прочность и морозостойкость цементных растворов. – М.: ЦНИИС, 1960. – 48 с.

49. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. – М.: Изд-во «Палеотип», 2006. – 243 с.

50. Изотов В.С. Особенности формирования структуры и свойств портландцемента с добавкой цеолитсодержащих пород // Известия КазГАСУ, 2008. – №1(9). – С.113-115.

51. Исследование процессов гидратации и твердения специальных цементов: Труды НИИцемента. М.. 1980. – 10 с.

52. Изотов В.С. Исследование влияния добавок гиперпластификаторов на физико-механические свойства тяжелого бетона // Известия, КазГАСУ, 2009. – №2 (12). – С.242-245.

53. Караханиди С.Г., Мышлеева В.В. Исследование влияние изверженных алюмосиликатных пород на свойства портландцемента в различных условиях твердения. – Фрунзе: КиргизИНТИ, 1968. – 67 с.

54. Инновационные технологии снижения расхода цемента в строительстве на основе использования сырьевых ресурсов Тульской области. /А.Б. Линилин и др. НТП «Техприбор» // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – №1. – М., 2008. – С.32-33.

55. Кашаев К.А. Технология и свойства модифицированных бетонов для гидромелиоративного строительства: Автореферат дис. к.т.н. Алматы, 2009. – 20с.

56. Кнатько В.М. Вяжущие материалы. Минеральные и химические добавки, улучшающие их свойства: Справ. Пособ. Научн.-техн. Дост. М.: ВНИИТПИ, 1990. – 138с.
57. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород. М.: 1966. – 196 с.
58. Колесник Д.И. Нерудное сырье в народном хозяйстве в Киргизии // Ф. Изд. Кыргызстан, 1993. – 58с.
59. Композиционные материалы на основе базальтовых пород: Материалы научного семинара по проекту # KR -548. – Бишкек: Илим, 2007. – 140 с.
60. Кравченко И.В., Кузнецова Т.В., Власова М.Т., Юдович Б.Э. Химия и технология специальных цементов. – М.: Стройиздат, 1979. – 208 с.
61. Крапля А.Ф. Влияние гипса на формирование прочности цементного камня // Цемент, 1991.– №3-4. – С.22-26.
62. Крапля А.Ф. Кристаллохимические особенности алита и свойства промышленных портландцементных клинкеров //Цемент, 1987.–№4. С.10-12.
63. Кузнецова Т.В., Кравченко И.В. Теоретические основы получения специальных цементов // Цемент, №9, – 82 с.
64. Курдовский В.С. Применение дифференциального термического анализа к исследованию вяжущих материалов. М.: Стройиздат, 1962. – 185 с.
65. Ларионова З.М. Формирование структуры цементного бетона и камня. – Стройиздат, 1971. – 452с.
66. Лесовик Р.В. Мелкозернистые бетоны на композиционных вяжущих и техногенных песках: Автореферат дис. д.т.н. Пенза, 2008. – 44с.
67. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. М.: Госстройиздат, 1961.– 120 с.
68. Лугинина И.Г. Микроструктура клинкеров, содержащих окислы Mg и Na(K) // Цемент, 1974.–№11.- 11-16с.
69. Л.А. Малинина, Н.Ф. Башлыков О концепции изготовления малоклинкерных и бесклинкерных вяжущих на основе взаимосочетаемых

техногенных отходов / //Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – М., 2006. – №10. – С. 34-35.

70. Малинина Л.А. Проблемы использования в бетонах цемента с активными добавками // Цемент, 1981.- №10, – 3 с.

71. Мамытов А.С. Влияние глинистой составляющей на свойства композиционных вяжущих. // Известия ОшТУ № 1, Ош, 2010. – 17-21 с.

72. Масеев Ю.Н., Кузнецова Т.В. Физические основы твердения вяжущих //Цемент, 1989.– №2. – С. 20-21.

73. Мамытов А.С. Разработка создания малоклинкерных композиционных вяжущих веществ на основе местных сырьевых ресурсов юга Кыргызстана. // Известия ОшТУ, Ош. 2010.–№ 2 – С.55-60.

74. Материалы V Всесоюзного научного – технического совещания по химии и технологии цемента. М., 1980. – 265 с.

75. Мамытов А.С. Влияние глинистой составляющей на свойства композиционных вяжущих. // Известия ОшТУ, Ош. 2010.–№ 1 – С.17-21.

76. Мамытов А.С. Влияние структурных особенностей каменных материалов на физико-механические свойства заполнителей из них. // Известия ОшТУ, Ош. 2012.–№ 1 – С.110 – 116.

77. Мамытов А.С. Влияние отходов камнеобработки на свойства портландцемента. // Известия ОшТУ, Ош. 2012.–№2 – С. 34-38.

78. Мамытов А.С., Сеитов Б.М. Основные свойства композиционных цементных вяжущих с гранитным наполнителем. //Научный и информационный журнал, Материаловедение, Бишкек. 2013. – С. 229-234.

79. Микульский В.Г., Горчаков Г.И. и др. Строительные материалы: М.: Изд-во Ассоциации строит. Вузов, 1996. – 488 с.

80. Миленц Р. Использование поверхностно-активных веществ в бетоне. – Тр. V Междунар. конгр. по хим. Цемента. – М.: Стройиздат, 1973.

81. Минеральная сырьевая база строительных материалов Кыргызской ССР: Справочник. / Составители: Н.В. Кулакова, Е.Н. Заярнюк, В.А. Синицина. –Фрунзе: Илим, 1989.- 72с.

82. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физхимиздат, 1961. – 863 с.
83. Мирюк О.А. Отходы обогащения руд – универсальное сырье для вяжущих материалов //Строительные материалы. – 2000. –№8. –С.26-27.
84. Набиевский Ю.Д., Хоменко В.П., Беглецов В.В. Цемент, заполнители, бетон, силикаты, гипс: Справочник по строительным материалам и изделиям. Киев, 1989. – 133 с.
85. Наназашвили И.Х. Строительные материалы, изделия и конструкции: Справочник. М.,1990. – 484 с.
86. Нгуен Тхан Тунг, Энтин З.Б. Об эффективности использования базальта в цементной промышленности НРВ // Цемент, – 1994, – №4, – С.38-41.
87. Невилль А.М. Свойства бетона. Пер. с англ. М.: Стройиздат, 1972.- 57с.
88. Основные направления ресурсосбережения при строительстве и эксплуатации зданий. Часть 1. Ресурсосбережение на стадии производства строительных материалов, стеновых изделий и ограждающих конструкций //Строительные материалы. – М., 2012. – С. 12-17.
89. Пащенко А.А., Мясникова Е.А., Мясников А.Э. Цементы из базальтов. Киев: Наукова думка, 1983, – 192 с.
90. Пащенко А.А., Сербин В.П, Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Издательское объединение «Вища школа», 1975,– 444 с.
91. Пластунов А.Г., Хрулев В.М., Шиббаева Г.Н. Отделочные плитки их отходов добычи и переработки мрамора // Поиск, оценка и рациональное использование природных ресурсов: Тез.докл. 2-й Междунар. конф. по проблемам экологии и безопасн. жизнедеят. Тула: ТГУ, 1998, – 97 с.
92. Природные каменные материалы Киргизии как стеновой материал и заполнитель для бетонов: Экспресс – Информация №12 Кирг.Респ. ин-та НТИИ при Госплане Кирг. ССР. Фрунзе. 1977. – 22 с.

93. Рамачандран В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. М., 1977. – 366 с.
94. Ратинов В.Б., Ларионова З.М., Курбатова И.И. Процессы гидратационного твердения цементов // Цемент, – 1989, – №2. – С. 12-13.
95. Ратинов В.Б. Влияние комплексных добавок на скорость твердения и состав цементного камня // Цемент, 1971. – №1. – С. 17-18.
96. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. -2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1989. – 168с ил.
97. Рахимова Н.Р. Шлакощелочные вяжущие с добавками молотого боя керамического кирпича. Известия КазГАСУ, 2007. – №2 (8). – С.83-88.
98. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. – С. 3-6.
99. Рояк С.М., Рояк Т.С. Специальные цементы. М.: Стройиздат, 1969. – 279 с.
100. Селиванов В.М., Шильцина А.Д., Гныря А.И. Смешанные вяжущие на основе высококальциевой золы ТЭЦ с глинистыми породами //Строительны материалы. – 2000. – №12. – С. 30-33.
101. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности // Новое в химии и технологии цемента. М.: Госстройиздат, 1962. – 202-211с.
102. Сеитов Б.М., Мамытов А.С. Экспериментально-теоретические исследования смешанных малоклинкерных вяжущих и особенности их структурообразования на основе местных ресурсов юга Кыргызстана.// Вестник КГУСТА. Бишкек, 2009. –№ 2. – С.9-15.
103. Селиванов В.М. Безобжиговые строительные материалы и изделия на основе бесклинкерных и малоклинкерных глиносодержащих вяжущих: Автореферат дис. д.т.н. Томск, 2002. – 39с.
104. Сеитов Б.М., Мамытов А.С. Классификация вяжущих веществ и перспективы развития цементного производство Кыргызской Республики. // Наука образование техника, ОшКУУ, Ош, 2009.–№ 1, часть 2 –С. 145-147.

105. Современные методы оптимизации композиционных материалов /Возненский В.А., выровой В.Н., Керц В.Я., Лещенко Т.В. и др. Киев: Будівельник, 1983. – 144 с.
106. Справочник по месторождениям строительным материалам Кирг. ССР /Мингеолог. СССР, Упр. Гео Кирг. ССР. М.: Недра, 1967.– 239 с.
107. Справочник по минеральным ресурсам неметаллических полезных ископаемых Кыргызской Республики. Бишкек, 1995. –394 с.
108. Строкова В.В., Лесовик Р.В., Черкашин Ю.Н. Характеристика матрицы вяжущих в зависимости от состава ТМЦ и ВНВ. // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века 2006.– №1.
109. Сычев М.М. Твердение цементов. Л., 1981. – 88 с.
110. Сырьевые ресурсы и перспективы развития основных строительных материалов в Кыргызской Республике /Абдыкалыков А.А., Абдылдаев Н.С., Ассакунова Б.Т., Степовая Н.М. Бишкек: КыргызНИИНТИ, 1996.– 48 с.
111. Тхан Тунг, Этин З.Б. Об эффективности в цементной промышленности НРВ // Цемент, 1994– №4. – С. 38-41.
112. Урханова Л.А. Повышение эффективности строительных материалов за счет механохимической активации бесклинкерных вяжущих композиций: Автореферат дис. д.т.н. Улан-Уде, 2008. – 51с.
113. Урханова Л.А., Пермяков Д.М., Чимитов А.Ж. Силикатные бетоны на основе активированного вяжущего из некондиционной извести и эффузивных пород. // Строительные материалы, 2004.–№8 – 112с.
114. Формирование и генезис микроструктуры цементного камня. Электронная стереомикроскопия цементного камня /Отв. Ред. Л.Г. Шпынова. Львов: Вища школа, 1975. – 157 с.
115. Химия цементов / Под ред. Х.Ф. Тейлор. М.: Издательство литературы по строительству, 1969. – 501 с.

116. Хрулев В.М., Пластунов А.Г. Вяжущее с повышенной адгезией к мрамору // Реставрация, Реконструкция, урбоэкология: Докл. Междунар. Симпозиума. Одесса: Акад. Архитектуры Украины, 1988. – 250 с.

117. Хрулев В.М., Пластунов А.Г., Селиванов В.М. Отделочные плиты из декоративного бетона на сырье Хакасии. Абакан, 1999. – 294с.

118. Худякова Л.И., Константинова К.К., Нархинова Б.Л. Бетоны на основе малоцементных вяжущих с использованием дунитов. // Строительные материалы, 2004.–№ 6. – 156с.

119. Худякова Л.И., Константинова К.К., Нархинова Б.Л. Получение термостойких композиционных вяжущих материалов. //Строительные материалы, 2004.–№ 11.

120. Boyle M.J. «Concrete as a substitute for granite cladding attains high performance concrete consideration as the result of exceptional materials and production control» (International Symposium on High Performance Concrete. September 25-27, 2000, Orlando, Florida, USA, pp. 279-293.

121. Braniski AI. // Zement-Kalk-Gips, 1969, №11, p.513-516.

122. Braniski AI. //Zement – Kalk – Gips, 1965, №4, p.164-171.

123. Braniski AI. //Zement-Kalk-Gips, 1967, №3, p.96-101.

124. Carison E.M. //Z.Res. Nat. Bureau Skend. 1965. №6, p.329-331.

125. Esson D.M.R.//Cement lime and Ceramic, 1962, №311, p.337.

126. Funck G. Conditions hardening of Portland cement. – Л., 1978, 267 с.

127. http://rcem.ru/news_item20.html - CA-NEWS (KG) - Новости

Кыргызской Республики

128. Hüniger K.J, Henning O. Zur Bildung von Gipskristallenaus übersättigten Calciumsul – batlösugen //Zement – Kalk – Gips. 1988. 41.– №4. S. 174 – 175.

129. International of concret production. magazine Jorg Zimmer, Rockwood Pigments, Walluf, Germany.S. 155.

130. Iraleteand P.E. Moore A.E. //I.Applchem, 1965. —№12. –p.423.

131. Kloucek D., Adams M. Hardening of Portland cement. Washington, 1970. – S. 152-163.
132. Kloucek D. Gidration of silicates/ New York, 1975. –p.235.
133. Peter Denni, Himmel F.H./I. Ammer: Ceram, Doc.1976, –p.5-6.