

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Слизнева Татьяна Евгеньевна



**МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ
МЕХАНОМАГНИТОАКТИВИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ
ДОБАВКАМИ - МОДИФИКАТОРАМИ**

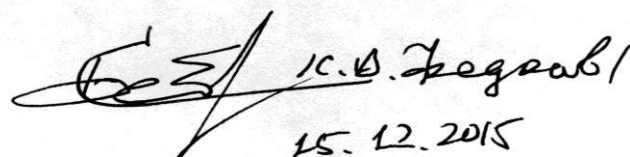
05.23.05 – Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:

Академик РААСН, доктор
технических наук, профессор
Федосов Сергей Викторович



С.В. Федосов
15.12.2015

Иваново – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ И МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА	17
1.1. Пути направленного регулирования свойств бетона	18
1.1.1. Химическая модификация свойств цементных систем	18
1.1.2. Физические методы улучшения свойств бетона	27
1.2. Нанотехнологии в строительстве как комплексный метод регулирования свойств бетона	37
1.3. Сущность активации. Активация как способ приведения вещества в метастабильное состояние	44
1.3.1. Модели структуры воды.....	49
1.3.2. Влияние гидратации ионов на структуру водородных связей	57
1.4. Влияние внешних полей на структуру воды.....	66
1.4.1. Влияние магнитного поля на структуру воды	67
1.4.2. Воздействие магнитного поля на дисперсные системы	75
1.4.3. Способы магнитной активации жидкости.....	81
1.4.4. Принципы механической активации воды и водных растворов.....	85
1.4.5. Устройства для механической активации жидкости	90
1.5. Выводы по первой главе.....	93
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	95
2.1. Описание лабораторных установок и аппаратов,	95
применяемых в экспериментах.....	95
2.2. Исследование свойств активированной воды	101
2.2.1. Исследование химического состава активированной воды	101
2.2.2. Исследование свойств активированной дистиллированной воды.....	103

2.2.3. Влияние механомагнитной активации на свойства водопроводной воды	106
2.3. Влияние активации на свойства водных систем затворения бетонов	108
2.4. Исследование степени дисперсности гидрозолей модифицирующих добавок к цементным композитам	110
2.5. Изучение влияния механомагнитной активации на дзета-потенциалы частиц дисперсной фазы в гидрозолях рассматриваемых добавок	122
2.6. Выводы по второй главе	127
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ	129
3.1. Характеристика используемых материалов	131
3.2. Анализ влияния режимов механомагнитной активации растворов электролитов на свойства цементных композиций и выбор оптимальных технологических параметров процесса ММА	134
3.2.1. Определение влияния режимов механомагнитной активации воды затворения с добавкой хлорида кальция на сроки схватывания	134
3.2.2. Влияние режимов механомагнитной активации и концентрации хлорида кальция на прочностные показатели цементного камня и морозостойкость бетона	138
3.2.3. Влияние режимов механомагнитной активации и концентрации тиосульфата натрия на сроки схватывания цементного теста	143
3.2.4. Влияние режимов механомагнитной активации и концентрации тиосульфата натрия на прочностные показатели цементного камня и морозостойкость мелкозернистого бетона	145
3.2.5. Изучение кинетики набора прочности мелкозернистого бетона на ММА растворах хлорида кальция и тиосульфата натрия	148
3.3. Выбор оптимальных параметров механомагнитной активации воды с органическими добавками	154
3.3.1. Влияние технологических режимов ММА и концентрации С-3 на сроки схватывания цементного теста и прочность цементного камня	155
3.3.2. Влияние технологических режимов ММА и концентрации ПВА на сроки схватывания цементного теста и прочность цементного камня	159
3.3.4. Анализ влияния режимов ММА на свойства бетонов с органическими добавками	166

3.3.5. Анализ влияния режимов ММА на свойства цементных композиций на портландцементе и жидком стекле	176
3.4. Выводы по третьей главе	184
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА МЕХАНОМАГНИТОАКТИВИРОВАННЫХ ЗАТВОРИТЕЛЯХ.....	186
4.1. Влияние механомагнитной активации растворов электролитов на фазовый состав и структуру цементного камня	187
4.2. Исследование фазовых превращений в цементном камне на механомагнитоактивированных растворах органических добавок	199
4.2.1. Анализ фазовых превращений в цементном камне на механомагнитоактивированных растворах Na-КМЦ.....	199
4.2.2. Анализ фазовых превращений в цементном камне на механомагнитоактивированных растворах суперпластификатора С-3	208
4.2.3. Анализ фазовых превращений в цементном камне на механомагнитоактивированных растворах ПВА	214
4.3. Исследование фазовых превращений в цементном камне на механомагнитоактивированных водных растворах силиката натрия	220
4.3.1. Исследование фазовых превращений в цементном камне на механомагнитоактивированных водных растворах жидкого стекла с применением дифференциально-термогравиметрического анализа.....	221
4.3.2. Исследование фазовых превращений в цементном камне на механомагнитоактивированных водных растворах жидкого стекла с применением качественного рентгенофазового анализа.....	225
4.3.3. Сравнительный термоанализ фазового состава цементного камня на активированных водных растворах силиката натрия в различные сроки твердения	231
4.4. Выводы по четвертой главе	237
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И СОСТАВОВ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА МЕХАНОМАГНИТОАКТИВИРОВАННОЙ ВОДЕ С ДОБАВКАМИ	239
5.1. Разработка составов мелкозернистого бетона на механомагнитоактивированной воде с добавками-ускорителями твердения ...	239
5.2. Разработка составов мелкозернистого бетона на механомагнитоактивированной воде с органическими добавками.....	242

5.3. Разработка составов цементно-песчаного бетона на механомагнитоактивированных растворах жидкого стекла	244
5.4. Разработка принципиальной технологической схемы производства мелкозернистого бетона с применением механомагнитной активации воды затворения с химическими добавками.....	245
5.5. Выводы по пятой главе.....	248
ГЛАВА 6. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ	249
Выводы по шестой главе	254
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	255
Список используемой литературы	263
ПРИЛОЖЕНИЯ	299
Приложение А (обязательное) Результаты испытаний цементных композиций согласно выбранному плану факторного эксперимента.....	299
Приложение Б (обязательное) Оценка значимости коэффициентов регрессии полученных математических зависимостей.....	310
Приложение В (обязательное) Оценка адекватности математических моделей откликов, описывающих физико-механические свойства цементных композиций с добавкой С-3	317
Приложение Г (обязательное) Рекомендуемое количество добавок и параметры проведения процесса механомагнитной активации	318
Приложение Д (обязательное) Дифрактограммы образцов цементного камня с органическими добавками.....	319
Приложение Е (обязательное) Термограммы образцов цементного камня на активированных и не активированных водных растворах силиката натрия	323
Приложение Ж (обязательное) Дифрактограммы образцов цементного камня, затворенного на активированных и не активированных растворах жидкого стекла различной концентрации.....	331
Приложение И (обязательное) Подбор составов мелкозернистых бетонов с органическими добавками.....	335
Приложение К (обязательное) Удельные текущие затраты на производство мелкозернистых бетонов	337
Приложение Л (справочное) Акт о внедрении	343

Приложение М (справочное) Патент на полезную модель	344
Приложение Н (справочное) Диплом	346
Список используемых сокращений	347

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В связи с расширением жилищного строительства возрастает потребность в современных строительных материалах. В последнее время большое распространение получил мелкозернистый бетон, отличающийся лучшей удобоукладываемостью, большей плотностью и однородностью структуры по сравнению с бетоном на крупном заполнителе. Благодаря своим особым свойствам мелкозернистый бетон находит широкое применение в производстве армированного бетона, тонкостенных перекрытий, стяжек, фундаментов, покрытий для полов, дорожных плит и бордюров, при возведении монолитных зданий. Однако возросшие требования к качеству мелкозернистого бетона ставят задачу по дальнейшему повышению его строительно-эксплуатационных, технологических и прочностных показателей. Поэтому получение новых мелкозернистых композит-бетонов повышенной прочности с пониженным удельным потреблением цемента, пластификаторов, специальных добавок является актуальным.

Для регулирования свойств мелкозернистого бетона наиболее перспективными являются способы жидкофазной активации, представляющие собой магнитную, механическую и другие виды обработки жидких компонентов бетонной смеси, которая, по сравнению с твердофазной механической активацией вяжущего и заполнителя или введением в бетонную смесь химических добавок, может обеспечить прирост прочности бетона при значительном снижении расхода добавок и вяжущего. Однако при этом теория активации жидких компонентов бетонной смеси на сегодняшний день развита недостаточно, не выявлен механизм ее влияния на физические и химические свойства активированных растворов и суспензий добавок, на структуру и свойства цементных композитов, не определены рациональные составы, способы подготовки и производства мелкозернистого бетона. Это свидетельствует об актуальности исследования возможности получения высокоэффективных мелкозернистых бетонов на основе механомагнитоактивиро-

ванных водных систем с органическими и неорганическими модифицирующими добавками, разработки технологий их производства и внедрения.

Данное диссертационное исследование выполнено в рамках государственного задания МО РФ в сфере научной деятельности (Контракт № 11.1798.2014/К) 2014-2016 гг., входит в НИР РААСН 2009-2015 гг. в базовую часть НИР ИВГПУ 2006-2015 гг. Актуальность темы исследования подтверждена грантом РФФИ (проект № 09-08-13671) 2009-2010 гг.

Степень разработанности проблемы. Проблемы направленного воздействия на структурообразующие процессы, происходящие в цементном камне, нашли отражение в трудах таких ученых, как А.А. Байков, П.А. Ребиндер, Ю.М. Баженов, Е.М. Чернышов, Г.С. Славчева, И.Н. Ахвердов, В.Г. Батраков, П.Г. Комохов, Т.В. Кузнецова, В.С. Рамачандран, А.В. Волженский, Ю.М. Бутт, С.С. Каприелов, М.Э. Розенберг, Х.Ф.У. Тейлор и др. Вопросами активации твердых компонентов бетонной смеси активно занимались И.А. Хинт, М.М. Сычев, Е.Г. Аввакумов, В.В. Болдырев, Л.Б. Сватовская, В.И. Калашников, В.Н. Блиничев, В.П. Кузьмина. Вопросами направленного влияния на структуру водных систем посвящены работы О.Я. Самойлова, Д. Эйзенберга, Г.А. Крестова, Г.Н. Зацепиной, Ю.Г. Бушуева, А.К. Лященко, Ю.И. Наберухина, С.В. Зенина, А.Н. Смирнова, R. Roy, K. Liu. Изучением активации жидких компонентов растворных смесей занимались В.И. Классен, О.П. Мчедлов-Петросян, В.Т. Ерофеев, А.Ф. Юдина, В.И. Логанина, Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов, Т.Л. Левдикова, Ю.В. Пухаренко, В.Д. Староверов, В.А. Помазкин, Е.А. Эпштейн, А.А. Матвиевский, Я.А. Карасева, и др.

Анализ зарубежных и отечественных научных и патентных публикаций показал, что наиболее перспективными направлениями изменения свойств бетонов, в том числе мелкозернистых, являются гидродинамическая, магнитная и электрохимическая активация воды затворения. Отмечено, что применение перечисленных видов жидкофазной активации приводило к повышению прочностных характеристик бетонов, а также к образованию более плотной структуры искусственного конгломерата. Несмотря на большое количество работ, посвященных жидко-

фазной активации, механизмы ее влияния на физико-механические показатели, структуру и свойства бетона до сих пор до конца не изучены.

В данном исследовании использованы теоретические и методологические разработки предшественников, но внимание акцентировано на нерешенных проблемах повышения качества мелкозернистого бетона, на разработке теоретических основ и практического применения жидкофазной активации компонентов бетонной смеси. Улучшение свойств бетонов на портландцементном и композиционном связующем достигнуто за счет совместного применения механической, магнитной и химической активации воды затворения, обеспечивающих повышение степени гидратации, приводящее к образованию плотной монолитной структуры цементной матрицы.

Целью диссертационного исследования является получение мелкозернистых бетонов с улучшенным комплексом свойств путем направленной совместной механической и магнитной активации водных систем затворения с органическими и неорганическими добавками - модификаторами, разработка научных основ формирования их структуры, состава и свойств.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- разработка теоретических принципов и научных основ получения мелкозернистых бетонов с улучшенным комплексом свойств путем направленной совместной механической и магнитной активации водных систем затворения с органическими и неорганическими добавками;
- исследование совместного влияния механической и магнитной активации на физико-химические характеристики водных систем затворения бетонов с органическими и неорганическими добавками – модификаторами;
- исследование совместного влияния механической и магнитной активации водных систем органических и неорганических добавок на процессы структурообразования цементного камня, формирование микроструктуры и поровой структуры цементных композитов;

- изучение влияния механомагнитной активации воды и водных систем с органическими и неорганическими добавками на пластично-вязкие свойства цементного теста и физико-механические характеристики цементной матрицы;
- определение зависимости фазового состава и формирования структуры цементных композиций от режимов и способов активации водных систем затворения цементной смеси, разработка математических моделей для выбора параметров проведения процесса активации;
- разработка составов и исследование свойств мелкозернистого бетона с применением активированных водных растворов электролитов - хлорида кальция и тиосульфата натрия;
- разработка составов и исследование свойств мелкозернистого бетона с применением активированных водных суспензий пластификаторов – С-3, ПВА, Na-КМЦ;
- разработка составов и исследование свойств мелкозернистого бетона с применением активированного раствора компонента композиционных вяжущих – жидкого стекла;
- разработка усовершенствованного аппарата для проведения механомагнитной жидкофазной активации и принципиальной технологической схемы производства мелкозернистого бетона с применением механомагнитной активации водных систем химических добавок;
- технико-экономическая оценка эффекта от внедрения механомагнитной активации жидких систем затворения в технологию производства мелкозернистого бетона и окупаемости затрат.

Научная новизна исследования. Основные результаты, полученные автором и составляющие научную новизну, заключаются в следующем:

Разработаны теоретические основы совместной механической и магнитной активации растворов и суспензий органических и неорганических добавок, позволяющие получать мелкозернистые бетоны при снижении расхода добавок от 30 до 200 раз по сравнению с составами, приготовленными по традиционной технологии, без снижения их функциональной способности и физико-механических характеристик бетона.

Определен характер влияния жидкофазной активации на микроструктуру цементного камня. Установлено, что применение механомагнитной активации (ММА) приводит к изменению соотношения фаз гидроксида кальция и гидросиликатов кальция (ГСК) в цементном камне. Так в цементном камне на ММА растворах хлорида кальция (0,1% от массы цемента) и тиосульфата натрия (0,08% от массы цемента) по сравнению с использованием неактивированных растворов образуется в 1,33 и в 1,32 раза больше гидросиликатов кальция и в 1,23 и 1,44 раза меньше портландита, соответственно. При использовании активированных суспензий С-3 (0,005% от массы цемента) в цементном камне образуется в 1,2 раза меньше портландита и в 1,3 раза больше ГСК; ПВА (0,005% от массы цемента) - в 1,6 раза меньше портландита и в 2,9 раза больше ГСК. Использование активированного раствора жидкого стекла (5 %-ной концентрации) приводит к уменьшению содержания гидроксида в цементном камне в 1,6 раза и увеличению гидросиликатов кальция в 2,1 раза.

Выявлена зависимость изменения фазового состава цементного камня от изменения физико-химических свойств активированных растворов, используемых в качестве затворителя бетонов. Найдено, что в результате механической и магнитной активации воды и водных растворов происходит смещение водородного показателя в сторону щелочности, повышение удельной электропроводности и температуры жидкости, изменение ионного состава. Так при механомагнитной активации воды изменяется содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} соответственно на 1,6, 15 и 12,8%.

Установлено появление частиц наноразмерного диапазона в растворах и суспензиях модифицирующих добавок, подвергнутых механомагнитной обработке. Так, в механомагнитоактивированных растворах хлорида кальция размер частиц уменьшился до 1000 раз и составил 0,5...0,8 нм; На-карбоксиметимцеллюлозы – до 20 раз и составил 4...5 нм; Na_2SiO_3 – до 150 раз и составил 1 нм. В механомагнитоактивированных суспензиях ПВА образовались новые фракции 3...5 и 125...200 нм. Определено, что коагуляция наночастиц до

размеров, преобладающих перед активацией, завершается через 7 суток после ММА.

Установлена зависимость между количеством добавок и режимами проведения механомагнитной активации (частотой вращения ротора активатора и продолжительностью активации) с одной стороны и соотношением фаз, поровой структурой цементного камня, пластично-вязкими свойствами цементного теста, физическими и физико-механическими свойствами цементного камня и бетона, с другой стороны. Методом планирования экспериментов найдены рациональные параметры проведения процесса ММА, обеспечивающие получение мелкозернистых бетонов, обладающих оптимальной структурой и повышенными прочностными характеристиками.

Разработаны составы и технология получения мелкозернистых бетонов на активированных жидких компонентах смеси с уменьшенным от 3,5 до 200 раз содержанием добавок, уменьшенным до 14% содержанием портландцемента, обладающих повышенными на 18...22% прочностью при сжатии, в 1,3 раза морозостойкостью, в 1,2 раза термостойкостью.

Разработана усовершенствованная конструкция аппарата для активации водных систем, получен патент на полезную модель.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке научных основ получения мелкозернистых бетонов, обладающих улучшенными физическими и физико-механическими свойствами, путем направленного воздействия совместной механической и магнитной обработки жидких систем затворения, содержащих модифицирующие добавки органической и неорганической природы. В работе изложены технические и технологические решения, направленные на регулирование микроструктуры, фазового состава, поровой структуры и свойств мелкозернистых бетонов на наноуровне, позволяющие получать материалы, отличающиеся однородной структурой цементной матрицы, замкнутой пористостью и повышенной прочностью.

Полученный теоретический задел позволяет получать мелкозернистые бетоны при снижении расхода добавок от 30 до 200 раз по сравнению с составами, приготовленными по традиционной технологии, без снижения их функциональной способности и физико-механических характеристик бетона.

Практическая значимость работы заключается в получении мелкозернистых бетонов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами и меньшей себестоимостью. Так, при снижении удельных затрат на 5-6,5 % механомагнитная обработка водных растворов электролитов способствует повышению морозостойкости мелкозернистого бетона на 40-50 циклов, увеличению темпов набора прочности в ранние сроки твердения, удлинению сроков начала схватывания при сокращении сроков его окончания, повышению прочности на 15-22% по сравнению с бетоном, полученным по традиционной технологии. Применение ММА жидкости затворения позволяет экономить до 10 % цемента.

Механомагнитная активация воды затворения, содержащей пластифицирующие и водоредуцирующие органические добавки обеспечивает сохранение подвижности бетонной смеси до 100% в течение полутора-двух часов, что в 1,2-2,4 раза больше обычного.

Применение механоактивации позволило в два раза сократить дозировку жидкого стекла в составе композиционного вяжущего при одновременном уменьшении количества портландцемента, что сделало технологию получения мелкозернистого бетона более экономичной. При этом происходит увеличение кислото- и термостойкости бетона в 1,2...1,3 раза, повышение его прочностных характеристик от 15 до 20%.

Разработаны составы и технология получения мелкозернистых бетонов на активированных жидких компонентах смеси, содержащая усовершенствованную конструкцию аппарата для активации. Новая технология получения мелкозернистого бетона позволяет снизить удельные расходы на один кубометр бетона по сравнению с контрольными составами на 50...70 рублей при использовании неорганических добавок и на 156...204 рубля при использовании органических добавок.

Методология и методы исследования. Теоретическую основу исследования составили научные труды отечественных и зарубежных ученых, внесших заметный вклад в теорию гидратации и твердения цемента, теорию и практические способы направленного воздействия на процессы структурообразования в цементном камне, способы изменения свойств воды в результате внешних энергетических воздействий.

Методологической основой послужили следующие методы:

- метод планирования эксперимента, позволивший количественно оценить влияние механоактивации водных растворов, суспензий и эмульсий изучаемых функциональных добавок на свойства цементных композитов, выявить четкие зависимости физико-механических показателей от технологических параметров проведения процесса механической и механомагнитной активации, а также от концентрации добавок;
- дифференциально-термогравиметрический анализ, на основе которого исследовались особенности структурообразующих процессов, происходящих в цементных композициях на основе механомагнитоактивированных водных систем;
- рентгенофазовый анализ, позволяющий установить состав и соотношение фаз, образующихся при твердении модифицированного мелкозернистого бетона;
- метод динамического светового рассеяния на анализаторе Zetasizer Nano ZS ф. Malvern Instruments Ltd, с помощью которого определены размеры частиц в гидролях изучаемых добавок;
- метод низкотемпературной (77К) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA Series 1200e, позволяющий исследовать пористость цементных композитов;
- общенаучные методы теоретического и эмпирического познания.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) теоретические основы получения мелкозернистых бетонов путем совместной механической и магнитной активации водных систем органических и неорганических модифицирующих добавок, используемых для затворения бетонной смеси;

- 2) способ управления эксплуатационными характеристиками мелкозернистого бетона, основанный на знании закономерностей структурообразования цементного камня, в том числе и структуры порового пространства, на активированных водных системах с органическими и неорганическими добавками, позволяющих прогнозировать и получать мелкозернистые бетоны с заданными свойствами при экономии цемента;
- 3) зависимость между технологическими параметрами механомагнитной активации водных систем (частотой вращения ротора активатора, временем активации, количеством добавки) и кинетикой твердения, физическими (плотностью, водопоглощением), физико-механическими (прочностью при сжатии и при изгибе, сроками схватывания, морозостойкостью, кислото- и термостойкостью, сохранением подвижности) свойствами цементных композитов, установленная экспериментально и методом регрессионного анализа;
- 4) результаты экспериментального подтверждения влияния механической и магнитной активации на свойства воды и водных систем (водородный показатель, ионный состав, удельная электропроводность);
- 5) составы мелкозернистых бетонов на ММА растворах органических и неорганических модифицирующих добавок, позволяющие снизить расходы вяжущих и добавок с сохранением его физико-механических характеристик;
- 6) усовершенствованная конструкция аппарата для активации водных растворов.

Степень достоверности и апробация результатов исследования. Достоверность исследования подтверждаются корректным применением общенаучных и специальных методов, используемых в строительной науке; обсуждением основных положений на конференциях разного уровня, положительной апробацией результатов исследования.

Результаты исследования нашли практическое применение в ОАО «Домостроительный комбинат», где выпущены опытно-промышленные партии мелкозернистого бетона. Разработан технологический регламент по механоактивации водного раствора силиката натрия.

Разработанная нормативно-техническая и технологическая документация по модернизации производственного процесса приготовления бетонной смеси на основе активированных водных систем с органическими и неорганическими добавками, а также методика по подбору составов модифицированного мелкозернистого бетона рекомендованы для практического применения при производстве мелкозернистого бетона, а также используются в учебном процессе для подготовки бакалавров и магистрантов по направлению «Строительство».

По результатам исследований получен диплом на выставке общего собрания Российской Академии Архитектурных и Строительных Наук в 2011 г.

Основные положения работы докладывались и обсуждались на Международных научно-практических конференциях: Актуальные проблемы бетона и железобетона (Ростов н/Д, 2010), Актуальные проблемы современного строительства (Пенза, 2011), Международных научно-технических конференциях: «Строительная наука 2013» (Владимир, 2013), «Информационная среда вуза» (Иваново, 2008, 2010, 2011, 2012, 2015 гг.), IV Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» (Новосибирск, 2013), Межрегиональной научно-практической конференции «Актуальные вопросы храмового строительства» (Иваново, 2007), обсуждались на Всероссийском совещании с международным участием «Инновационное направление учебно-методической и научной деятельности кафедр материаловедения и технологий конструкционных материалов» (Саранск, 2012), на заседании Круглого стола (Иваново, 2013).

Автор выражает глубокую благодарность профессору **Марине Владимировне Акуловой** за консультации и совместные обсуждения наиболее острых вопросов при работе над диссертацией.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ И МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА

Цементный бетон по-прежнему является одним из основных и наиболее востребованных строительных материалов [1, 2]. Современное общество предъявляет повышенные требования не только к качеству и особым свойствам изделий из бетона, но также и к экономии ресурсов и обеспечению экологической безопасности при их производстве и эксплуатации. Как известно, к основным свойствам бетонов на основе цемента относятся прочность при сжатии и при изгибе, водонепроницаемость, морозостойкость, усадка и ползучесть, а к свойствам бетонной смеси – удобоукладываемость. Перечисленные свойства определяются как составом бетона, так и его структурой. Мелкозернистые (песчаные) бетоны, обладая более плотной бездефектной структурой и повышенной прочностью при растяжении на изгиб, требуют увеличения расхода цемента и более тщательного подбора состава, чем бетоны на крупных заполнителях. По сравнению с бетоном на крупном заполнителе свойства мелкозернистого бетона в меньшей степени зависят от свойств заполнителя и в большей – от свойств цементного камня.

Процесс твердения цемента представляет собой непрерывный переход коагуляционной структуры цементно-водной системы в конденсационную, а затем в высокоорганизованную кристаллизационную структуру [3-6], и любые воздействия на систему - химические, физические или структурные, в первую очередь, оказывают влияние на первичные процессы гидратации цемента и перекристаллизацию первичных продуктов. Следовательно, в основе выбора способов управления структурой и свойствами бетона должен лежать учет взаимодействия в цементно-водной системе на начальном этапе.

1.1. Пути направленного регулирования свойств бетона

В настоящее время наметились два основных направления повышения качества бетона. Первое направление связано с составом бетонной смеси и, прежде всего, с введением химических добавок, в значительной мере определяющих эксплуатационные характеристики готовой продукции [7-10]. Второе направление связано с внешними воздействиями на твердеющую систему и предусматривает внесение изменений в технологию изготовления продукта либо за счет введения новой технологической операции, либо за счет изменения параметров проведения существующей операции [6].

1.1.1. Химическая модификация свойств цементных систем

Введение в бетонную смесь веществ, изменяющих те или иные свойства бетонной смеси или бетона, за счет химического взаимодействия с клинкерными минералами – самый простой технологический прием, направленный на повышение его качества [11]. В соответствии с требованиями, предъявляемыми к бетонным изделиям, назначение добавок разнообразно. Количество применяемых в строительстве добавок только в 2006 году составляло более 300 наименований, еще около 1000 наименований добавок находились в стадии исследования и промышленного испытания [12]. В дальнейшем эта цифра продолжала неуклонно возрастать.

В работе [13] добавки классифицированы в зависимости от их функционального назначения, при этом выделены следующие группы: ускорители и замедлители твердения, водопонизители, пластификаторы (и суперпластификаторы, воздухововлекающие, минеральные, полимерные и противоморозные добавки. Такая классификация удобна для строителей-технологов, но не очевидна с точки зрения объяснения механизма действия добавок.

В. Б. Ратинов, Т.И. Розенберг [14] на основании физико-химического подхода к объяснению механизма гидратации цемента с учетом энергии связи между компонентами твердеющей бетонной смеси разработали классификацию добавок к бетонам, согласно которой все добавки предлагали разделить на четыре больших класса:

- 1) электролиты, не реагирующие с вяжущими веществами, но изменяющие растворимость вяжущих веществ, содержащие или не содержащие одноименные с вяжущими ионы;
- 2) электролиты, вступающие с вяжущими веществами в реакции присоединения или обмена с образованием труднорастворимых соединений;
- 3) готовые центры кристаллизации;
- 4) гидрофилизующие или гидрофобизирующие органические поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Среди электролитов наибольшее распространение получили ускорители твердения, являющиеся одновременно и противоморозными добавками.

Влияние солей неорганических кислот на цементные системы рассмотрены в трудах В.Б. Ратинова, Т.И. Розенберг, В.С. Рамачандрана, В.Г. Батракова, А.В. Ушеров-Маршака, Ю.М. Бутта, В.В. Тимашева [8, 15-18] и многих других исследователей. Применение добавок-ускорителей схватывания и твердения является эффективным технологическим приемом, позволяющим снизить себестоимость продукции за счет снижения расхода цемента от 12 до 15% и улучшить технико-экономические показатели деятельности предприятия [19-21].

Калашников С.В., Тараканов О.В., Тараканова Е.О. [22] в результате всестороннего анализа кинетики структурообразования цементных композиций с добавками на основе хлористых солей ($CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl и $NaCl$) в количестве 1-3% от массы цемента установили, что при температуре от -3 до $-5^\circ C$ по эффективности действия их можно расположить в ряд $CaCl_2 > KCl > MgCl_2 > NaCl$. В работе [23] отмечено, что наибольший прирост прочности в непластифицированных портландцементов обеспечивает именно $CaCl_2$, а такие добавки, как Na_2CO_3 и Na_2SO_4 существенно уступают ему.

Коллектив исследователей [24] показал, что тиосульфат и роданит натрия, вызывающие повышение температуры и обладающие слабым антифризным эффектом, способствуют интенсивному набору прочности на ранних стадиях твердения. портландцемента при температуре до минус 15 градусов, обеспечивая достижение проектной прочности на 28-ые сутки. Так же в качестве перспективной противоморозной добавки можно использовать тиосульфат натрия, рекомендуемая доза противоморозных добавок – 3% массы цемента [25]. С.И. Ружинский утверждает [26], что хлорид кальция – самая распространенная противоморозная добавка, обладающая мощным ускоряющим действием. Хлорид кальция не токсичен, не горюч, не взрывоопасен, недостаток связан с возможностью коррозии арматуры в железобетонных конструкциях.

В качестве альтернативы хлориду кальция стали использовать соли аммония, по технологическому эффекту близкие к $CaCl_2$. Однако выяснилось, что эмиссия аммиака из бетонных изделий представляет угрозу для здоровья людей [27-29].

Добавки, ускоряющие схватывание и твердение – это как правило, сильные электролиты, добавление которых либо снимает пересыщение жидкой фазы ионами кальция, либо приводит к практически мгновенному установлению пересыщенного состояния [30]. В результате индукционный период сильно сокращается, а ускорение гидратации приводит к ускоренному набору начальной прочности [31]. В работах [32, 33] выявлен ряд катионов в зависимости от влияния на процесс гидратации: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Li^+ > Na^+$.

При введении электролитов в жидкость затвердения значительную роль может играть ионный обмен [34]. На способность ионов, содержащихся в твердом теле, к обмену с ионами из растворов солей оказывают влияние заряд и размер обменивающихся ионов – протекание реакции будет тем интенсивнее, чем выше заряд иона, находящегося в растворе, и чем меньше его радиус по сравнению с радиусами ионов в твердой фазе. Исходя из этого, наиболее способными к ионному обмену являются катионы Al^{3+} и Fe^{3+} . При равном заряде адсорбционная способность иона тем выше, чем больше его радиус. Катионы различной зарядности

по возрастанию адсорбционной способности располагаются в ряд: $Th^{4+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > K^+$. Эффективность анионов определяется закономерностью: $SO_4^{2-} > OH^- > Cl^- > Br^- > I^- > NO_3^-$. Наибольший прирост прочности при сжатии показали образцы, содержащие хлориды железа, кальция и натрия (в порядке убывания эффекта) во все сроки твердения. Составы, содержащие сульфаты и нитраты, имели меньшую прочность.

Эффективность солей кальция определяется степенью снижения растворимостей гидроксида кальция и гидросиликатов кальция при добавлении солей, содержащих одноименный ион [13, 31]. Степень влияния анионов на гидратацию в значительной мере зависит от вида противоиона. Среди анионов особая роль принадлежит силикат-ионам, которые, взаимодействуя с катионами кальция из цементной пасты, образуют кальциево-силикатный гидрогель, аналогичный основному продукту гидратации – *C-S-H*-гелю [35].

Источником силикат-ионов могут служить жидкое стекло или силикат-глыба. В работе [36] предложена жаростойкая бетонная смесь, включающая портландцемент, тонкомолотую добавку, крупный и мелкий заполнитель, молотую силикат-глыбу и воду. Использование в составе жаростойкой бетонной смеси молотой силикат-глыбы позволяет повысить остаточную прочность бетона и его плотность. При введении силикат-глыбы изменяется содержание портландита в цементном камне – он практически исчезает [37]. При определении механических свойств установлено, что отношение предела прочности при изгибе цементного камня с добавкой силикат-глыбы (18 МПа) к пределу прочности при сжатии (120 МПа) составило 0,15, в то время как для чистого портландцемента оно равно 0,10. Цементный камень с щелочной добавкой набирал прочность быстрее, особенно в ранние периоды твердения. Образующийся в начальный период гидратации портландит взаимодействует с силикатом натрия с образованием гидросиликатов кальция и кремнегеля, который в последующем интенсивно связывает портландит при обычных температурах твердения [38].

Применение натриевого растворимого стекла связано с риском возникновения щелочной коррозии, вызываемой попаданием ионов Na^+ в поровое простран-

ство. Однако в настоящее время достаточно надежно установлено, что вероятность щелочной коррозии высока только при одновременном выполнении трех условий [39]:

- содержание щелочных компонентов в пересчете на Na_2O превышает 3 кг/м^3 бетона;
- присутствие в бетоне кремнеземсодержащих заполнителей, предрасположенных к развитию щелоче-силикатных реакций на этапах, когда структура бетона уже сформировалась;
- эксплуатация бетона осуществляется в условиях высокой влажности или воздействия воды.

Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, то щелоче-силикатные реакции в бетоне практически исключены.

Некоторые исследователи отмечают целесообразность введения щелочей в цементный раствор. Так, В.В. Тимашев [40] считает, что присутствие ионов Na^+ и K^+ в водном растворе оказывает положительное влияние на рост прочности цементного камня, связывая это явление с образованием низкоосновных игольчатых кристаллов гидросиликатов кальция, характеризующихся высокой прочностью при растяжении в условиях снижения концентрации оксида кальция в твердеющей матрице.

Четвертый класс добавок – поверхностно-активные вещества (ПАВ). Детальную классификацию органических ПАВ можно найти в работах [32, 41]. В соответствии с этой классификацией все органические вещества либо адсорбируются твердой фазой, либо не взаимодействуют с минералами цемента и не адсорбируются на их поверхности. В том случае, если ПАВ вступает во взаимодействие с гидратированными минералами цементного клинкера, характер этого взаимодействия определяется видом функциональной группы ПАВ. По этому признаку ПАВ делятся на ионогенные, амфолитные, и неионогенные [42]. Ионогенные ПАВ [14, 42] диссоциируют в воде или водных растворах на поверхностно-активный анион, в состав которого входит и углеводородная часть молекулы, и неактивный катион – анионоактивные, либо на поверхностно-активный катион при

неактивном анионе – катионактивные. Ионогенные ПАВ адсорбируются своими полярными группами на гидрофильных поверхностях вяжущих и создают мономолекулярные пленки, уменьшающие коэффициент внутреннего трения между зернами вяжущего. Пластифицирующее действие неионогенных ПАВ заключается в том, что их молекулы состоят из электростатических зарядов противоположных знаков, способствующих взаимному отталкиванию цементных частиц за счет создания вокруг них водной оболочки, препятствующей коагуляции [42].

На процессы гидратации цемента и структурообразования могут оказывать влияние следующие факторы [32, 43]:

- характер пленкообразования, определяющий, где именно локализуется пленка, образующаяся при взаимодействии ПАВ с гидроксидом кальция – на поверхности частиц, регулируя скорость гидратации, или в объеме раствора, уплотняя структуру бетона;
- размер «посадочной площадки» ПАВ, определяющий проницаемость для воды поверхностного слоя;
- строение цепи ПАВ, определяющее степень экранирования частиц твердой фазы;
- гидрофильно-липофильный баланс, определяющий стабилизирующие и пластифицирующие свойства ПАВ.

В свою очередь, характер пленкообразования определяется концентрацией ПАВ [42]: при концентрациях ПАВ вплоть до критической концентрации мицеллообразования происходит постепенное насыщение поверхности твердой фазы молекулами полимера и проявляются поверхностные свойства адсорбционных слоев. При более высокой концентрации ПАВ избыточное их количество переходит из адсорбционного слоя в объем жидкой фазы и способствует загущению дисперсной системы и повышению прочностных показателей. В этом случае используется не поверхностная активность и не свойства адсорбционных слоев, а объемные свойства образуемых ими дисперсных систем.

По мнению многих исследователей [14, 41, 44, 45], пластифицирующее действие ПАВ обеспечивается за счет высвобождения иммобилизированной воды

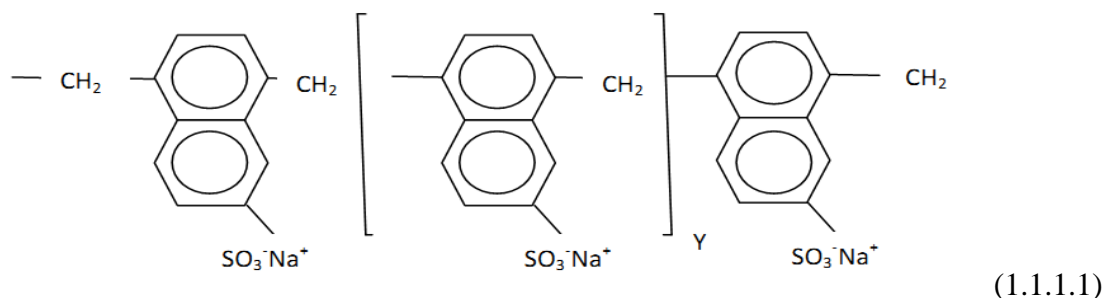
вследствие уменьшения межфазовой энергии вблизи поверхности гидратных новообразований. При адсорбции ПАВ на поверхности твердой фазы толщина сольватных оболочек уменьшается, и в раствор поступает больше воды. Наиболее сильно действие большинства ПАВ проявляется на стадии зарождения новой фазы, поскольку данные вещества адсорбируются, главным образом, на активных центрах гидратов. Адсорбция ПАВ тормозит рост кристаллов, оказывая тем самым влияние на морфологию гидратных новообразований, делая последние короче и тоньше, в результате чего образуется более дисперсная структура искусственного конгломерата. Кроме того, сами эти адсорбционные слои способны сглаживать микрошероховатости частиц, уменьшая коэффициент трения между ними. При рассмотрении механизма действия ПАВ большое внимание уделяется электрокинетическому потенциалу (ξ -потенциалу) [46]. Электрокинетические явления в цементно-водной суспензии затрудняют коагуляцию частиц твердой фазы и одновременно способствуют дефлокуляции и пептизации последних, что придает суспензии однородность. Стерический эффект действия добавки связывают с увеличением радиуса взаимодействия частиц в присутствии ПАВ с 10 нм до 100 нм [47].

По степени пластифицирующего эффекта все пластификаторы делятся на четыре группы [48]. Наибольшей известностью пользуются анионоактивные ПАВ: лингосульфونات щелочных (Na , K), щелочно-земельных металлов (Ca , Mg), а также синтетические анионоактивные вещества, получаемые конденсацией с формальдегидом нафталин- и меламинсульфоокислоты. Чаще всего степень их поликонденсации n от 4 до 10 и выше [14].

Суперпластификаторам (СП) на основе нафталинформальдегидной и меламинформальдегидной смолы [44, 49-51] принадлежит 75% российского рынка [44]. И.К. Иванов [11] отмечал, что «использование суперпластификаторов, в частности суперпластификатора С-3, в технологии бетона и железобетона позволяет снизить трудозатраты при укладке бетона на 10–60%, повысить прочность бетона на 30–70%, снизить водонепроницаемость в 2–3 раза, сократить расход

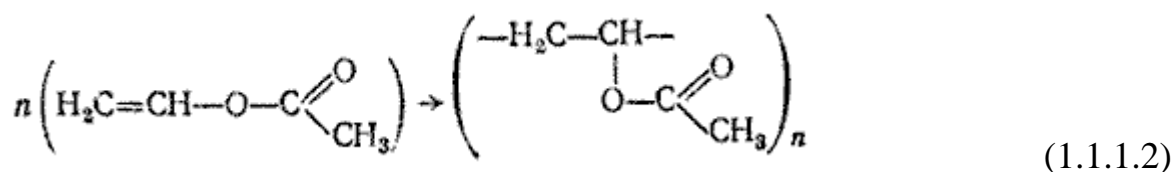
цемента на 15–20%. При этом обеспечивается повышение морозостойкости, общей коррозионной стойкости бетона и качества изделий».

Суперпластификатор С-3 относится к категории анионоактивных ПАВ и содержит смесь олигомеров и полимеров, а также непрореагировавшую соль б-нафталинсульфокислоты и сульфат натрия. Олигомеры и полимеры представляют собой соединенные метиленовыми мостиками нафталиновые ядра с регулярно расположенными функциональными сульфогруппами, обуславливающими растворимость вещества в воде [45]. Формула С-3



Суперпластификаторы практически не вовлекают воздух и обладают хорошей дезагрегирующей способностью. Увеличение действующей поверхности цемента повышает скорость его гидратации, компенсируя тем самым возможное замедляющее действие суперпластификаторов на эти процессы, связанное с их другими эффектами. Суперпластификаторы обеспечивают сохранение подвижности смеси в течение 1,5-2 часов. Обычно оптимальная дозировка суперпластификаторов 0,6-0,8 % по массе цемента.

Поливинилацетат - аморфный, бесцветный термопластичный полимер [52]. Является продуктом полимеризации винилового эфира уксусной кислоты – винилацетата. Структурная формула $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$:

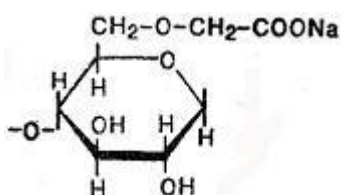


Поливинилацетат, благодаря высоким адгезионным и когезионным свойствам полимера, обеспечивает быстрое упрочение систем в начальные сроки твердения и повышенную прочность и стойкость в поздние сроки [43]. ПВА оказывает двойное действие на гидратацию цемента. С одной стороны,

обеспечивает более полную гидратацию цемента благодаря сорбции большого количества воды, с другой – в присутствии ПВА количество гидратных новообразований значительно уменьшается, что может быть связано с адсорбцией ПВА на поверхности компонентов цементного теста [53]. Наряду с адсорбционным модифицированием твердой фазы добавки полимеров воздействуют на структуру воды, изменяют ее реакционную способность и структурообразующие свойства, в результате чего изменяются условия развития гидратов. На примере применения использования комплексной добавки из отходов асбестоцементного производства и дисперсии ПВА было выявлено [54], что достигаемое снижение суммарной пористости цементного камня на 12–20 % за счет уменьшения объема макропор приводит к существенному повышению водонепроницаемости и значительному увеличению долговечности бетона.

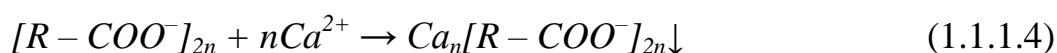
Широкое применение в качестве загустителя и стабилизатора цементных суспензий, регулирующего их реологические свойства получила натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы [13, 55].

Простой эфир целлюлозы имеет общую формулу [56] $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$. Наибольшее практическое значение имеет натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (*Na*-КМЦ), которая, как и карбоксиметилцеллюлоза, представляет собой белое твердое вещество с насыпной плотностью 400-800 кг/м³. Растворимость *Na*-КМЦ в щелочах или в воде определяется степенью этерификации целлюлозы и условиями растворения. В большинстве случаев метилцеллюлозу применяют для загущения водной среды. Эффективность загущения зависит от вязкости, т. е. от степени ее полимеризации. Получают КМЦ взаимодействием целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или (в производстве *Na*-КМЦ) с её натриевой солью в присутствии *NaOH*. Хорошо связывает воду, растворы устойчивы по отношению к одновалентным солям.



(1.1.1.3)

Растворы *Na*-КМЦ обладают значительной аномалией вязкости. Характерной особенностью ее реальных растворов является также наличие различных немолекулярно-дисперсных частиц и агрегатов макромолекул, особенно в присутствии многовалентных катионов. В работе [57] резкое падение пластической вязкости цементной суспензии, содержащей 0,5 масс. % КМЦ, связывается с коагуляционным разжижением цементного теста, обусловленным взаимодействием карбоксилатной группы полимера с гидроксидом кальция:



Количество водорастворимых полимеров, к которым относится КМЦ, вводимых в состав бетонной смеси может быть до десяти раз меньше, чем количество ПВА. Причина такого различия заключается в следующем [57]. Каждая функциональная группа водорастворимых полимеров образует в водном растворе фибриллярные (нитевидные) структуры, что позволяет им активно взаимодействовать с компонентами цементного раствора, в то время как ПВА состоит из свернутых глобул, во внутренних слоях которых находится большая часть функциональных групп, лишенная возможности оказывать существенное влияние на свойства цементных систем.

Таким образом, наиболее распространенными добавками в своих функциональных классах подходящими для направленного воздействия на свойства бетонов являются добавки: хлорида кальция, тиосульфата натрия, суперпластификатора С-3, карбоксиметилцеллюлозы в натриевой форме, поливинилацетатной эмульсии и натриевого жидкого стекла. Последнее можно также рассматривать как вяжущий компонент в составе композиционного вяжущего «портландцемент-жидкое стекло».

1.1.2. Физические методы улучшения свойств бетона

В настоящее время вопросы снижения материалоемкости и энергоемкости производства бетонных изделий приобретают большое значение [58, 59].

Цементное тесто представляет собой достаточно сложную дисперсную систему, на поверхности частиц которой одновременно протекает несколько процессов, обусловленных действием различных сил, имеющих электростатическую природу: адгезия, когезия, электрокоагуляция, адсорбция. При взаимодействии частиц следует также учитывать проявление стерического эффекта [32, 44, 60] и штерновский потенциал, перезаряжающий двойной электрический слой в изоэлектрической точке. Для улучшения контакта между микрочастицами цементно-водной системы необходимо применять технологические воздействия на поверхность раздела фаз различными способами, которые можно разделить на три группы: повышение вероятности межфазных контактов за счет перемешивания или вибрации смеси; изменение свойств самих поверхностей за счет химической модификации или за счет активации; увеличение удельной поверхности клинкерных минералов и (или) заполнителей за счет более тонкого помола.

Наибольший интерес приобретает активация как твердых, так и жидких компонентов бетонной смеси, которая открывает большие возможности для регулирования свойств бетонных композиций без применения вредных химических добавок или при их значительном снижении. В результате диспергирования и механической активации происходит заметное изменение физических свойств и химической активности вещества. Это объясняется не только увеличением удельной поверхности и уменьшением размеров частиц, но и аморфизацией поверхностных участков за счет протекания механохимических процессов [61-63].

Перемешивание цемента с водой интенсифицируют процессы гидролиза и гидратации с образованием двойных электрических слоев за счет появления в растворе иона Ca^{2+} и усиливает дефлокуляцию цементных частиц. Эти явления усиливаются при вибрации, благодаря чему возрастает подвижность цементного теста, и ускоряются процессы гидратации [32, 64].

Одним из самых простых и доступных технологий, направленных на активацию бетонной смеси, является ее разогрев [65]. Сущность этого способа заключается в электроразогреве бетонной смеси до укладки непосредственно от сети 220/380 В с последующим термосным остыванием. Он опирается на принципы

синергетики: создание диссипативных структур, осуществление необратимых процессов и нелинейных колебаний, а также предполагает наступление самоорганизации в условиях благоприятного энергообмена при потоковом непрерывном, интенсивном и комплексном внесении энергии [66].

К физическим методам активационного воздействия на твердеющую цементно-бетонную смесь можно отнести вибрационное воздействие [67]. Вибропрессование отказаться от использования форм, сократить время тепло-влажностной обработки, обеспечить получение изделий с калиброванными размерами и высококачественной поверхностью [68, 69] .

Влиять на свойства бетонного теста можно и спомощью ультразвука. Так готовое цементное тесто подают в бетономешалку через коллектор, воздействуя при этом на него ультразвуком с помощью источников и доводя до требуемой степени текучести [70], в результате чего масса цементного теста эффективно диспергируется во всем объеме.

В.В. Белов, М.Ю. Кузнецов, А.С. Брусов [71] получали бетонную смесь смешением цемента, песка и суспензии глины в воде, которую обрабатывали ультразвуком при частоте колебаний 110 кГц в течение 14 часов. Полученная таким способом бетонная смесь обладала повышенной пластичностью.

Александров В.А. с соавторами предложил способ изготовления бетонных и железобетонных изделий [72], предусматривающий ультразвуковое воздействие во время предварительной выдержки, которое осуществляют колебаниями, сформированными системой электроакустических излучателей и распространяющимися в объеме изделия, а также последующую выдержку изделия и распалубку. Использование системы ультразвуковых излучателей позволяет обеспечить воздействие ультразвуковые колебания большой мощности с интенсивностью от 20 кВт/29В.м до 50 кВт/29В.м, равномерно распределенной по поверхности изделия, что особенно важно для изделий больших размеров. При этом происходит равномерное проникновение ультразвуковых колебаний не только в узкий приповерхностный слой, но и в глубокие слои изделия, где также начинают происходить изменения, связанные с процессами диспергации и гидратации, приводящие к со-

кращению времени схватывания бетона и времени нарастания его прочности в объеме изделия.

В последние годы успешно развивается одновременное применение нескольких видов воздействия на бетонную смесь. В работе [73], взяв за основу метод предварительного электроразогрева бетонных смесей [74-77], дополненный другими технологическими воздействиями на смесь (вибрация, избыточное давление, пар), автор предложил энерго-ресурсосберегающую технологию термовиброобработки бетонной смеси. Суть термовиброобработки бетонной смеси состоит в том, что перед укладкой в опалубку или форму смесь подвергается непрерывному форсированному предварительному разогреву электрическим током с одновременным воздействием на нее вибрации, избыточного давления и пара. Такая комплексная обработка бетонной смеси позволяет: интенсифицировать гидратацию цемента, вовлечь большее его количество в процесс структурообразования цементного камня на ранней стадии твердения бетона; эффективнее использовать тепло, внесенное в бетонную смесь, и экзотермию цемента; свести к минимуму деструктивные процессы в твердеющем бетоне и тем самым повысить его качество.

Каждый из описанных выше методов, наравне с преимуществами имеет ряд недостатков [78]:

- ✓ вибрационное воздействие на бетонную смесь приводит не только к уплотнению бетонной смеси, но и к перераспределению твердых частиц по размеру, в результате чего готовое изделие становится неоднородным;
- ✓ электроразогрев и ультразвуковое воздействие требуют установки нескольких источников, что усложняет технологический процесс.

Наиболее действенный и распространенный метод увеличения удельной поверхности цементных частиц – более тонкий помол клинкера. Увеличение удельной поверхности вяжущего, повышение концентрации твердой фазы в единице объема и оптимизация его дисперсного состава является одним из эффективных технологических приемов повышения качества цемента. Более тонкий помол цемента способствует ускорению образования достаточно устойчивой коагуляцион-

ной структуры, в которой седиментационные процессы практически прекращаются [79], уменьшая водоотделение и расслаивание бетонной смеси.

При диспергировании цемента способом мокрого помола, осуществляемого в присутствии пластифицирующих добавок, содержание мелких фракций (до 30 мкм) увеличивается приблизительно в 2 раза, за счет чего ускоряются процессы гидратации минералов клинкера и твердение цементной системы. На поверхности твердых тел всегда имеются зазоры – микрощели. При мокром помоле молекулы пластификатора отрываются с поверхности мениска смачивающей жидкости и адсорбируются в поверхностных слоях устья микрощели. Затем вода, преодолевая вязкое сопротивление, просачивается в микрощель, создавая расклинивающее давление на ее стенках, адсорбционный фронт выравнивается, при этом сила внешнего воздействия F может быть уменьшена на величину [80]

$$F = \sigma_0 - \sigma_{\Gamma}, \quad (1.1.2.1)$$

где σ_0 – значение поверхностного натяжения твердой частицы, не адсорбировавшей ни одной молекулы ПАВ; σ_{Γ} – новое значение поверхностного натяжения твердой частицы после адсорбции ПАВ. Следовательно, применение ПАВ в технологии мокрого помола цементного клинкера позволяет снизить энергетические затраты на дезагрегацию за счет действия пластификатора.

Н.Б. Урьев отмечает [81], что однородность трехмерной структуры, образующейся из высококонцентрированной дисперсной системы зависит от дисперсности частиц, и указывал на необходимость учета даже небольшого количества высокодисперсных частиц. В работе [82] показано, что частичная активация в количестве 35 % от общего расхода цемента на замес с СП С-3 (1,6 % от суммарного содержания цемента в бетоне) в течение 4-8 мин повышает прочность бетона в возрасте 1 сут после тепловлажностной обработки относительно бетона на активированном цементе в течение 10 мин без СП С-3 на 36-54 %, а после твердения в нормальных условиях на 35 %.

Представляет интерес механическая обработка части цементного клинкера совместно с водой затворения и добавкой [83-86] с целью получения цементной суспензии, используемой для затворения цементного теста.

К твердофазной активации следует отнести механо- и механохимическую активацию крупных и мелких заполнителей как неотъемлемой составляющей бетонной смеси.

В работах [87-89] предложено использовать в производстве бетона механохимическую активацию отсева дробления бетонного лома, отличающегося повышенным сродством и сцеплением с цементом, а также содержанием остатков гидратированного белита, портландита и высокоосновных гелеобразных гидросиликатов кальция *C-S-H (II)*, способствующих проявлению вторичных вяжущих свойств. Применение активированного бетонного лома в качестве наполнителя для смешанных вяжущих и строительных композитов на их основе позволило получить бетоны с повышенными характеристиками трещиностойкости и пониженными относительными деформациями усадки, пригодные для сейсмостойкого строительства.

Отсев дробления бетонного лома, как показали рентгенографические исследования [90], содержит в наибольшем количестве следующие соединения: кварц – SiO_2 в количестве 50 – 55 % и кальцит – $CaCO_3$ в количестве 25 – 30 %. Механохимическая активация в присутствии ПАВ отсевов дробления позволила получить активную минеральную добавку с высокой реакционной способностью и пониженной водопотребностью. Недостатком использования отходов бетонного лома является необходимость применения дополнительного оборудования и, соответственно, энергозатрат.

В работе [91-93] предлагается в качестве воды затворения использовать суспензию, отобранную после электроимпульсного дробления в ней горных пород. При этом в воде затворения появляются мелкодисперсные частицы каменного материала, имеющие на своей поверхности электрический заряд, изменяется ионный состав воды. В результате использования суспензии увеличивается подвижность цементного теста и уменьшается время схватывания, увеличивается прочность цементных образцов примерно на 50 % при суммарной затраченной энергии 55 кДж/дм³.

В работах [94, 95] отмечается, что песок имеет в бетоне высокоразвитую поверхность, располагает большим запасом свободной энергии, которая недоиспользуется в технологии мелкозернистых бетонов. Максимальное проявление сил адсорбционно-адгезионного взаимодействия цементирующей связки с поверхностью песка было достигнуто экструдированием исходных смесей, при котором обеспечивается максимальное сближение частиц цемента и песка, очистка их поверхности от газовой фазы и дисперсных примесей, улучшается смачивание и отжатие излишней воды из смеси. Экструдирование исходных смесей осуществлялось путем продавливания их через суженные отверстия мундштука экструдера с одновременным тангенциальным сдвигом их локальных объемов вращающимся ножом в момент прохождения смеси через отверстия.

В последние годы важное место занимает производство вяжущих низкой водопотребности (ВНВ) [96-98]. Вяжущее низкой водопотребности представляет собой высокопрочное гидравлическое вяжущее, получаемое при совместном помоле портландцементного клинкера с гипсом и пластифицирующими добавками, в результате которого материал приобретает новые специфические свойства: повышенную прочность, пониженную водопотребность, пониженное тепловыделение при твердении, высокую интенсивность набора прочности. К достоинствам ВНВ можно отнести многовариантность составов [99]. Однако повышение степени гидратации ВНВ, в особенности тонкомолотых цементов, может приводить к быстрому исчерпанию клинкерного фонда бетона, что сказывается на долговечности бетонных изделий [100]. Предел прочности при сжатии образцов из тонкомолотого цемента через три года достигает 420 кг/см^2 , а из грубомолотого – лишь 175 кг/см^2 . Современные исследования показали, что достаточно увеличить удельную поверхность вяжущих веществ на $500-1000 \text{ см}^2/\text{г}$, как прочность бетона в суточном возрасте повышается в два раза, но при этом увеличиваются усадки, развивающиеся трещины в панелях [101]. Еще одним серьезным препятствием на пути полного перехода к использованию ВНВ является многовариантность их состава, неизбежно приводящая к проблеме совместимости.

Новым направлением направленного изменения свойств бетонов является активация воды затворения. Однако изучение физических, химических и физико-механических процессов, происходящих при различных методах активации жидкостей находится в начальном состоянии. Известны лишь пробные попытки использования активации воды затворения для изменения свойств цементных систем [102, 103].

В процессах, определяющих структурообразование в цементной системе на ранних стадиях, важную роль играют водородная связь, поляризация и структурирование воды, находящейся между частицами твердой фазы, при которой водные кластеры стабилизируются вблизи твердой поверхности, становясь структурно более упорядоченными. Структурная упорядоченность воды в приповерхностном слое определяет изменение ее свойств: вязкости, упругости, диэлектрической проницаемости [53]. Действие молекулярных сил и активных центров поверхности в коллоидных системах способствует изменению структуры и механических свойств прилегающих слоев жидкости по сравнению с ее объемными свойствами. Эти изменения передаются в объем жидкой фазы по эстафетному механизму. В.А. Лотов [38] считает воду инициатором гидратационных процессов. По его мнению, диспергирование частиц цемента происходит в основном за счет протонирования поверхностных слоев цементных зерен, благодаря аномально высокой подвижности ($3,26 \cdot 10^{-5}$ м/с) и высокой проникающей способности ионов водорода (протонов), образующихся при электролитическом разложении молекул воды при первичном контакте с частицами цемента. Протоны, размер которых на несколько порядков меньше размеров элементарных ячеек кристаллической решетки клинкерных минералов, проникают в кристаллическую решетку минералов, связываются прочной водородной связью с электроотрицательными атомами кислорода и образуют гидроксил-ионы. Протоны также вступают в реакции ионного обмена с катионами минералов ($Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$), обеспечивая выход ионов кальция в раствор, которые соединяются с гидроксил-ионами и образуют первичные молекулы $Ca(OH)_2$, сопоставимые по размерам с кристаллической решеткой основных ми-

нералов. В результате происходит расклинивающее разрушение поверхностного слоя частиц цемента с образованием нанодисперсных гидратированных частиц.

Таким образом, вода является инициатором химических реакций, происходящих при гидратации цементного клинкера, и от ее состояния зависит кинетика этих реакций. Н.В. Субботина [34] среди возможных направлений разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий в производстве строительных материалов на основе цемента выделяет применение высококачественной жидкости затворения.

К настоящему моменту накоплен достаточный положительный опыт воздействия на воду затворения внешними полями различной природы: физическими, магнитными, акустическими, электрическими.

В работе [104] предложено разделить способы активации воды затворения на три класса: механические, химические и комбинированные. Однако несмотря на то, что способы активации представлены достаточно полно, сама классификация вызывает некоторые сомнения, поскольку плазменная, магнитная и электрообработка отнесены к механическим способам. Экспериментально установлено, что при ультразвуковой многочастотной обработке воды затворения в течение 30 мин снижение значения нормальной густоты цементного теста составило 10–12 %, а прирост прочности при сжатии цементного камня в 7-суточном – 45 % и 28-суточном – 20 %. Зафиксировано повышение pH с 9,3 до 12,1.

Я.А. Карасева [105] также констатировала повышение прочности цементного камня, приготовленного на воде в метастабильном состоянии, приобретенном в результате ультразвукового воздействия, на 37%.

По мнению В.А. Кулагина [106], действие ультразвуковой и гидромеханической обработки качественно и количественно идентичны. Он установил, что в результате гидродинамической обработки физические характеристики воды существенно изменяются и сохраняются достаточно длительное время (до 7-10 суток), что позволяет использовать модифицированную воду в различных технологических процессах. В частности увеличение удельной поверхности цемента с помощью кавитационного диспергирования в водной среде позволяет повышать

степень гидратации и поверхностную энергию частиц. Разрушение крупнозернистой структуры алюминатов, не обладающей высокой прочностью, позволяет получать мелкокристаллическую структуру цементного камня, прочность которого возрастает в 2-3 раза по сравнению с приготовлением раствора в обычных смесителях.

Активацию воды можно осуществлять, пропуская ее между электродами, на которые подают переменную или постоянную разность потенциалов [107], а также высоковольтными электрическими разрядами [108].

В результате электрохимической активации [109-112], которая представляет собой совокупность электрохимического и электрофизического воздействия на воду в двойном электрическом слое электрода при неравномерном переносе зарядов через двойной электрический слой, вода переходит в метастабильное (активированное) состояние, проявляя при этом в течение нескольких часов повышенную реакционную способность. Окислительно-восстановительный потенциал, водородный показатель pH , электропроводность активированной воды могут претерпевать значительные изменения. Цементные композиты на электрохимически активированной воде отличаются повышенной прочностью и долговечностью.

Магнитная обработка подразумевает движение воды в постоянном или переменном магнитном поле [113, 114]. По утверждению многих авторов [115-119], предварительная магнитная обработка воды затворения в многолетней практике приводит к статистически достоверному повышению прочности цементного камня и бетона.

Наиболее разработанными аспектами жидкофазной активации являются электрохимическая активация и акустическая активация, осуществляемая ультразвуковыми воздействиями. Использование магнитного и гидромеханического воздействия на воду затворения в литературе освещены недостаточно, кроме того большинство работ в данной области констатируют факт влияния на свойства цементных бетонов, без объяснения причин полученных эффектов.

Таким образом, для направленного изменения физико-механических свойств бетонов наиболее перспективным является жидкофазная активация с по-

мощью магнитного и гидромеханического воздействия для получения наноструктурированных жидкостей, используемых при затворении бетонов.

1.2. Нанотехнологии в строительстве как комплексный метод регулирования свойств бетона

Говоря о способах повышения качества бетона, нельзя обойти вниманием появившееся в последние годы и бурно развивающееся направление, связанное внедрением нанотехнологий в строительную отрасль. К нанотехнологиям принято относить процессы и объекты с характерной длиной от 1 до 100 нм.

К наноразмерным материалам могут быть отнесены наноструктурированные растворы, наноэмульсии, золи, гели, молекулярные нанокластеры, фуллерены, наноструктурированные полимеры и металлические сплавы [120]. Важное значение в модифицировании структуры бетона с целью снижения усадки имеют и реакционно-активные тонкоизмельченные минеральные компоненты природного и техногенного происхождения, а также микроармирующие компоненты [98].

Физико-химические процессы образования продуктов гидратации – это типичные формы нанотехнологических процессов, поскольку происходят они на атомном и молекулярном уровнях. Действительно, размер кристаллов и сростков кристаллов составляет от 10^{-7} до 10^{-9} м [38], а промежутки между кристаллами заполняются продуктами гидратации, размеры которых меньше 10^{-9} м. В начале гидратационного процесса образуются частицы надмолекулярного уровня дисперсности (от 1 до 5 нм), состоящие не менее чем из трех элементарных ячеек и обладающие свойствами фазы [38]. Частицы такого уровня дисперсности при различном химическом составе обладают общим признаком – чрезвычайно развитой поверхностью, которая составляет от 350 до 450 м²/г [79]. В силу непрерывности происходящих процессов гидратации, в твердеющей системе постоянно сосуществуют два процесса: микроразрушение структуры и последующее залечивание. При осуществлении процессов коагуляционно-

кристаллизационного структурообразования в системах «дисперсная фаза – жидкая среда» происходит большое количество фазовых переходов, что связано со значительным изменением не только дисперсности, но и формы дисперсной фазы [121]. Сами процессы переформирования исходной коагуляционной структуры связаны с химическими взаимодействиями между твердой фазой на уровне атомно-молекулярного взаимодействия, то есть на уровне наночастиц, и это значительно усложняет способы управления данными процессами.

Академик Е.М. Чернышов с соавторами [122] определил важные направления применения нанотехнологии в строительстве:

1) создание наноструктурных материалов, состоящих практически целиком из наномасштабных структурных элементов, с помощью методов химического, механохимического, криохимического, термического, гидротермального, плазмохимического, лазерного, золь-гель и других методов синтеза, примером реализации этого направления могут служить технологические решения, предложенные в [123];

2) создание материалов, включающих наноструктурные элементы в качестве части своей структуры, производство которых предусматривает предварительное специальное выращивание наноразмерных частиц с целью введения их в многокомпонентные смеси получаемых композиций.

На сегодняшний день применение нанотехнологий в производстве строительных материалов сводится, главным образом, к получению и использованию нанопримесей и нанодисперсных органоминеральных модификаторов свойств бетонов [124].

В водной среде с нанопримесью возможно существование устойчивого структурного состояния жидкой среды в виде водных ассоциаций (кластеров), продолжающих фрактально спектральный ряд растворяемого объекта [120]. Иначе говоря, в таких кластерах набор устойчивых энергетических уровней будет соответствовать спектральным характеристикам растворяемого химического вещества.

Среди наномодификаторов бетона большой интерес представляют фуллерены и углеродные нанотрубки [125].

Идея использовать углеродные нанотрубки и астралены в качестве наноматериалов в коллоидных затворителях цементно-песчаных смесей принадлежит авторам [126, 127]. Углеродные фуллероидные наночастицы, располагаясь на поверхности наполнителя в поляризованном состоянии, оказывали направленное воздействие на процессы гидратации клинкерных минералов. Размер получающихся при этом фибриллярных структур составлял несколько микрон. Введение углеродных нанотрубок в состав цементных композиций способствовало образованию плотной бездефектной структуры, обладающей хорошей адгезией с поверхностью заполнителя. Монолитность структуры обусловила повышенную прочность готовых изделий.

Молекулы фуллеренов являются трехмерными аналогами ароматических структур [128]. Атомы углерода связаны между собой как одинарными, так и двойными связями. Фуллерены обладают высокой электроотрицательностью, в химических реакциях они выступают как сильные окислители.

С целью повышения прочности и улучшения структуры бетона Ю.В. Пухarenко с соавторами [129] модифицировали воду для затворения бетонной смеси углеродными наночастицами, что привело к улучшению реологии цементного теста и снижению водопоглощения композита. Введение фуллерена C_{60} в воду вызвало сдвиг водородного показателя в кислотную область. Данный эффект авторы объясняют изменением ионного произведения воды, вызванного специфической сорбцией гидроксильных групп на поверхности фуллерена C_{60} , сопровождающейся образованием ионов H^+ и OH^- . При этом причина изменения ионного произведения воды остается нераскрытой.

По мнению авторов [130], добавление углеродных наноструктур обеспечивает образование кристаллогидратов и формирование фибриллярной микроструктуры микронного размера, что является дополнительным фактором улучшения физико-механических характеристик искусственного камня. В то же время следует отметить, что стоимость углеродных нанотрубок и фуллеренов

очень высока. Так, стоимость чистого фуллерена C_{60} достигает на мировом рынке 100 долларов за 1 грамм.

Менее дорогостоящим способом модифицирования бетона является использование минеральных нанодобавок – зольей, приготовленных на основе цеолитов, содержащих щелочные оксиды, а также оксиды алюминия и кремния [131]. К минеральным нанодобавкам можно отнести коллоидные системы, представляющие собой цеолитные, силикатные, глиноземистые гели, способные диспергироваться в водной среде с образованием наноразмерных кристаллов.

Авторы [132] предложили в качестве наномодифицирующей добавки использовать золь кремниевой кислоты, который получали титрованием лимонной кислотой. Наномодифицированная добавка состоит из частиц SiO_2 , размерами от 5 до 10 нм, которые обладают огромной кинетической энергией и являются активными центрами кристаллизации. Вступая в химические реакции, активированные наночастицы SiO_2 обеспечивает формирование кристаллических сростков низкоосновных гидросиликатов кальция, заполняющих пространство микропор и способствующих повышению плотности и прочности камня. Применение в качестве нанодобавки раствора золя кремниевой кислоты, вводимого в водный раствор суперпластификатора С-3, обеспечивает получение суммарного эффекта, который проявляется в повышении прочности в проектном возрасте при сжатии в 1,5 раза и снижении водопоглощения на 20%.

В последние годы многие исследователи отдают предпочтение золь-гель технологии получения материалов с определенными физико-химическими свойствами. Золь-гель процесс является многостадийным процессом и предусматривает получение золя с последующим переводом его в гель.

П.Г. Комохов с соавторами [133] предложил использовать энергетические возможности цемента, которые используются не полностью из-за внутренних напряжений, возникающих в твердеющей системе. По мнению авторов [133, 134], применение зольей, имеющих размер частиц от 1 до 100 нм и характеризующихся высокой поверхностной энергией, препятствуют появлению внутренних напря-

жений при повышенном расходе цемента, и одновременно способствуют повышению степени гидратации цементных зерен. Структура золя создает дополнительный структурный элемент в бетонной смеси. Таким элементом является наночастица оксида кремния, переходящая в гидросиликат кальция в результате реакции с гидроксидом кальция. Продукты пуццолановой реакции заполняют поры размером более 1 нм. Золь-гель технология легла в основу получения добавки «Hardness-M». Опытным путем установлено, что зольсодержащая композиция «Hardness-M» оказывала пластифицирующий эффект, а бетон, модифицированный добавкой, обладал повышенной прочностью при сжатии и при изгибе.

Авторы [135] золь-гель методом получили частицы SiO_2 размером от 5 до 20 нм. Увеличение площади раздела фаз в 30-40 раз по сравнению со случаем использования микрокремнезема, характеризуемого размером частиц порядка 10^{-6} м снизило долю свободной воды в цементной системе за счет дополнительной адсорбции молекул воды на поверхности. В результате процесс формирования структуры цементной матрицы значительно ускорился.

Основная проблема, с которой сталкиваются разработчики нанотехнологий, заключается в обеспечении однородности распределения наномодификатора по всему объему изделия. В этой связи особый интерес представляет направление, являющееся разновидностью жидкофазного активирования и связанное со структурированием воды и растворов, применяемых для затворения цемента.

Ю.М. Баженов и В.В. Плотников [136, 137] предложили добавлять в цемент активированные наноструктуры, полученные на основе нефелинового шлама. Наномодификатор готовили путем гидратации нефелинового шлама в роторно-пульсационном аппарате при водотвердом соотношении В/Т=10 до степени гидратации C_3S от 70 до 80%, гидратация проводилась в присутствии ПАВ. Полученная добавка состояла из нитевидных кристаллов (главным образом, гидросиликатов кальция) длиной от 10 до 15 мкм, а также частиц размером 10 нм. Кристаллогидраты имели развитую удельную поверхность от 80 до 90 m^2/kg (по БЭТ) и характеризовалась высокой степенью конденсации анионов SiO_3^- .

В 2014 году коллективом авторов [138] была предпринята попытка объединить различные виды нанодобавок: многослойные углеродные нанотрубки, гидроксид алюминия и микрокремнезем. Диспергирование углеродных нанотрубок совместно с $Al(OH)_3$ производили при помощи гидродинамической кавитации в вихревом теплогенераторе «ВТГ 2,2 кВт» в течение 50 минут. В состав комплексной добавки для повышения прочности газосиликата вводили микрокремнезем МК-85. Через 6 минут после обработки размер частиц уменьшился почти в десять раз. При этом выявлена интересная особенность – увеличение времени обработки сверх 50 минут приводило к ухудшению качества дисперсии и, соответственно, к ухудшению свойств газобетона.

Проведенные в ИВГПУ исследования показали, что в результате механоактивации количество добавки могло быть значительно сокращено (вплоть до 0,005 % массы цемента), что может являться косвенным доказательством получения наноструктурированных растворов.

При получении наноструктурированных растворов большое значение имеют кремнеземсодержащие растворы – седиментационно и агрегативно устойчивые дисперсии частиц кремнезема коллоидных размеров, среди которых наибольшее распространение получили жидкие стекла. Полимерное состояние кремнезема в водном растворе зависит от значения pH , создаваемого при конкретном значении силикатного модуля [139]. Разбавление растворов сопровождается некоторой деполимеризацией содержащихся в них силикатных анионов. В водных растворах поликонденсация силикатных ионов приводит к формированию частиц SiO_2 нанодисперсных размеров [140]. В кислой среде такие первично сформированные частицы объединяются в разветвленные цепочки, образующие сетку геля, которая пронизывает водную фазу по всему объему. В слабощелочной среде и в присутствии электролитов частицы SiO_2 объединяются в слабосвязанные между собой агрегаты, образуя рыхлые осадки. Осаждение кремния производят нейтрализацией растворов силиката натрия до слабощелочной среды, способствующей укрупнению частиц. После этого в присутствии соли натрия, образуемой в результате нейтрализации силиката, частицы коагу-

лируют. При добавлении небольших количеств солей кальция образуются тонкодисперсные силикаты кальция, отличающиеся высокой прочностью, которые превосходно армируют строительные материалы [38, 140]. Следовательно, применение растворов жидкого стекла с измененным значением щелочности в качестве затворителя портландцемента, в большом количестве содержащего кальций, должно привести к образованию тонкодисперсных силикатов кальция, армирующих цементный камень.

Изменение щелочности жидкого стекла может быть достигнуто за счет его активации. Эксперименты, проводимые в ИВГПУ и ИХР РАН [141-143], подтвердили повышение pH водных растворов силиката натрия после их обработки в РПА, а также улучшение физико-механических характеристик композиций на основе портландцемента, таких, как прочность, термостойкость и химическая стойкость цементных композиций, затворенных на активированных растворах жидкого стекла.

Управление процессом твердения бетона [48, 144] должно основываться на комплексном подходе, рационально сочетающем разнообразные технологические приемы воздействия как на бетонную смесь в целом, так и на её компоненты. Конечные свойства бетонных изделий в значительной мере определяются процессами гидратации и структурообразования цементной матрицы, в связи с чем необходимо целенаправленное управление этими процессами на всем протяжении изготовления и твердения системы [145, 146]. Возможность управления процессами твердения цементных систем обеспечивается за счет применения комплекса высокоинтенсивных активационных воздействий, способствующих оптимальной гидратации вяжущего и направленному структурообразованию цементной матрицы бетона [147]. Для усиления эффекта целесообразно объединить несколько типов активационных воздействий на цементную систему бетона. Так, получение бетонов с высокими эксплуатационными свойствами основано на физико-химическом способе активации цементных систем, в результате которого бетон обладает однородной структурой, что снижает концентрацию напряжений на гра-

нице между заполнителем и цементным камнем, поэтому деформирование такого бетона под нагрузкой достаточно долго происходит без микроразрушений [148].

Таким образом, применение наноструктурированных растворов, полученных путем жидкофазной активации, является важным фактором улучшения эксплуатационных свойств бетона.

1.3. Сущность активации. Активация как способ приведения вещества в метастабильное состояние

Активация вещества – это технологический прием, который обусловлен дополнительной энергией, получаемой молекулами вещества [149]. При активации энергия аккумулируется в виде потенциальной энергии в дискретных напряженных частях вещества – активных центрах, неспособных высвободить ее без внешнего сигнала, которым может быть столкновение с неактивированной молекулой, активным центром другого вещества или внешним физическим полем.

Вещество переходит в метастабильное состояние, которое характеризуется потенциальной энергией, временно отклоненной от термодинамически равновесного в данных условиях значения, за счет этого вещество способно аккумулировать избыточную свободную энергию [150].

В.П. Скрипов определил метастабильность с позиций термодинамики через потенциал Гиббса [151]. Фазовые переходы первого рода предполагают наличие области неустойчивости – межфазного слоя. Утверждается, что спонтанный фазовый переход одновременно во всей макроскопической системе, состоящей из N молекул невозможен. Но в отдельно взятой фазе фазовый переход осуществляется путем зарождения и роста малых областей со свойствами новой фазы. Этот процесс может идти с конечной скоростью, если исходная фаза находится в метастабильном состоянии. При этом скорость зародышеобразования сильно зависит от глубины метастабильности и от величины межфазного поверхностного натяжения. Очаги или сгустки вещества, представляющие собой совокупность атомов или других элементов, связанных между собой каким-то общим свойством, часто

называют кластерами [152]. Таким образом, для активированного вещества характерно кластерное строение. В активных центрах вещества повышена структурная температура, определяющая структурно-чувствительные свойства (химическую активность, растворимость и т. п.).

В фазового перехода и критических точках резко, скачком, меняются некоторые свойства системы. Вблизи критической точки [152] любое тело, жидкость или газ как бы распадаются на блоки с отличающимися свойствами, причем размер отдельных блоков неограниченно растет при приближении к критической точке. Часть этих блоков представляет собой обычное вещество, обладающее структурой, равновесной с окружающими условиями. Другая часть представляет собой зародыши нового вещества (или новой фазы), структура которого метастабильна, не равновесна с окружающими условиями, но равновесна с условиями, лежащими за критической точкой. Тогда между блоками (кластерами или фазами) должна существовать некая поверхностная граница, обладающая повышенной энергией вследствие различия в состояниях соседних кластеров.

Таким образом, вещество в окрестностях критической точки или точки фазового перехода содержит самопроизвольно возникающие и исчезающие очаги метастабильных структур. Однако оно находится в особых условиях по сравнению с другими разновидностями активированного вещества: существует только в строго фиксированных условиях, но при этом может существовать неопределенно долгое время (пока поддерживаются эти условия).

Так, разрушение твердых упругих хрупких тел происходит под влиянием повторяющихся воздействий силами, не достигающими предела упругости [60]. Следует отметить, что не вся энергия этих воздействий аккумулируется в активных центрах. Часть ее разряжается через каналы релаксации поля напряжений [153]: подъем температуры, тепловые или световые излучения, образование новой поверхности. Другая часть рассеивается в приповерхностных слоях. Таким образом, энергия активации, невыраженная в повышении температуры, характеризуется повышенной химической активностью, термической диссоциацией и другими физико-химическими явлениями [60].

Для описания механизмов аккумуляции энергии в твердом веществе предложены следующие модели [61] :

1. Тепловая, регламентирующая применимость основных термодинамических закономерностей тепловых реакций при условии знания температуры локальных разогревов.
2. Теория короткоживущих центров предполагает образование свободных локализованных валентных связей при диспергировании твердого тела. Энергия в таких активных центрах сопоставима с энергией химических связей, поэтому время их жизни очень мало, порядка $10^{-4} \dots 10^{-7}$ с [154]. Появление короткоживущих активных центров на поверхности кварца под влиянием активации было использовано в технологии производства силикальцита из кварца и оксида кальция [155]. Однако в общем случае изменение реакционной способности твердых веществ при механической активации происходит не столько за счет увеличения поверхности при измельчении, сколько за счет накопления в твердом теле различного рода дефектов [153].
3. Теория дислокаций основана на предположении, что активация происходит за счет энергии выходящих на поверхность дислокаций при пластической деформации частиц измельчаемого вещества. Активные центры в этом случае рассматриваются как места выхода дислокаций и вакансий на поверхность. Дислокации представляют собой протяженные микротрещины с поперечным сечением в один атом. В отличие от дислокаций, вакансии – это точечные дефекты, обусловленные отсутствием одного иона или атома в кристаллической решетке [153]. Вокруг устья дислокации или поверхностной вакансии образуется область упругих искажений кристаллической решетки, которая аккумулирует энергию подобно пружине. Атомы в объеме области упругих искажений можно рассматривать как кластер активного вещества. Внутренняя фазовая поверхность [156, 157], образуемая системой коммуницирующих между собой микротрещин, микрощелей и микрополостей существует в любом реальном твердом теле, в том числе в металлах, и активные центры, образовавшиеся на ней, рассредоточены в объеме вещества, а не только на поверхности.

Необходимый уровень концентрации дислокаций в структуре можно обеспечить введением примесей, изменением условий кристаллизации, путём пластической деформации или, наоборот, отжигом, облучением, воздействием электрическим или магнитным полем, химической обработкой кристалла [158]. Поверхностные дефекты интенсифицируют гетерогенные реакции, начинающиеся на поверхности твёрдых тел, в том числе хемосорбцию ПАВ. В работе [158] показано, что структура с высокой концентрацией дефектов энергетически более выгодна, чем структура с внутренними порами, межкристаллитными границами и дислокациями, из чего следует, что дислокации сосредоточены на поверхности. Высокую гидратационную активность клинкерных минералов при измельчении большинство исследователей [144, 159, 160] связывают не только с их высокой удельной поверхностью, но и с увеличением плотности дислокаций и концентрации дефектов на поверхности тонких фракций цемента. Клинкерные частицы с дефектами находятся в состоянии более высокой энергии взаимодействия при гидратации, чем совершенные по структуре минералы [159]. Активные центры могут быть созданы не только на поверхности цементных зерен, но также и на поверхности наполнителей [42]. В этом случае после затворения смеси образовавшиеся при диссоциации воды гидроксил-ионы адсорбируются на катионных центрах поверхности твердеющей системы, ионы H^+ проникают в точечные дефекты и микротрещины с образованием комплексов «протон-дефект».

Изменение реакционной способности твердых веществ при механической активации происходит не столько за счет увеличения поверхности при измельчении, сколько за счет накопления в твердом теле различного рода дефектов. В процессах растворения, имеющих большое значение в цементно-водных системах, наиболее важную роль играют протяженные дефекты – дислокации, причем существует корреляция между изменением плотности дислокаций и скоростью растворения [161].

Наиболее эффективным способом создания дефектности в частицах являются ударные воздействия при измельчении [162]. Для измельчения твердых веществ, как правило, используются мельницы [163, 164].

В основу работы мельниц положены два принципа:

- 1) импульсный характер процесса (чередование процессов возникновения поля напряжения и его релаксация [165];
- 2) локальный характер механического воздействия на вещество (при механической обработке поле напряжений возникает не во всем объеме твердой частицы, а только на ее контакте с другой частицей или рабочим телом [166]).

При расчетах, связанных с работой мельниц, важной задачей является определение размеров области, в которой возникает поле напряжений в ходе механического воздействия, а также времени и формы существования этого поля (например, в виде скачка давления) [164]. Затем определяют канал релаксации поля напряжений – направление трансформации энергии (подъем температуры, образование различных метастабильных форм, новой поверхности и т.д.), а также связанные с этим последствия.

Важной особенностью деформационных процессов является периодическое спонтанное переключение между формированием структурных дефектов и их гибелью. Разрыв ковалентных связей сопровождается рекомбинацией свободных радикалов, размножение дислокаций приводит к объединению их в дислокационные границы, диспергирование сопровождается агрегированием, распад надмолекулярной структуры и аморфизация ограничены спонтанным возвратом в исходное состояние и т.д. [60].

При активации воды и водных систем необходимо принимать во внимание неустойчивую структуру воды [114]. Даже очень слабые воздействия могут заметно изменить ее структуру и свойства, причем релаксация их обратно к равновесным значениям может продолжаться часами и сутками [150].

В основе многих процессов активации воды лежит ее способность к диссоциации. В работе [167] подчеркивается, что радиационно-химические реакции идут аналогично звуко-химическим. В обоих случаях в локальном объеме жидкости (например, воды) достигаются высокие температуры, соответствующие плазменному состоянию. При этом молекулы воды переходят в возбужденное состояние и диссоциируют на радикалы:



Эти радикалы затем частично рекомбинируют:



После схлопывания навигационного пузырька радикалы и продукты их рекомбинации попадают в раствор и реагируют с растворенным веществом. Таким образом, в этом случае носителем избыточной потенциальной энергии становятся радикалы и перекись водорода.

Твердофазная активация изучена и разработана достаточно широко, в то время как жидкофазная активация является сравнительно новым и малоизученным направлением и имеет ряд особенностей, связанных с надмолекулярной структурой воды. В то же время активация воды и водных систем требует меньших затрат энергии по сравнению с активацией твердой фазы, что позволяет применять ее в производстве строительных материалов, в частности, мелкозернистых бетонов.

Возможность активации воды и водных систем (растворов, суспензий, дисперсий) основана на особом строении молекул воды, на их способности образовывать надмолекулярные структуры.

1.3.1. Модели структуры воды

Многообразие метастабильных состояний жидкой воды связано с особенностями строения ее молекул, а также наличием надмолекулярных структур.

В молекуле воды электроны движутся по молекулярным орбитам, по два электрона с противоположно направленными спинами на каждой орбитали и эти молекулярные орбитали представляют собой линейные комбинации атомных орбиталей, соответствующих атомам, из которых состоит молекула [168]. Каждую из связей *O–H* воды можно рассматривать как связь, образованную из молекуляр-

ной орбитали, состоящей из одной $2p$ -орбитали атома кислорода и одной $1s$ -орбитали атома водорода. Атом кислорода имеет восемь электронов, из которых два находятся на сферической $1s$ -орбитали и прочно связаны с ядром, два менее прочно связаны с ядром и находятся на $2s$ -сферической орбитали и еще два электрона находятся на $2p_x$ -орбитали, которая перпендикулярна плоскости чертежа на рисунке 1.3.1.1,а.

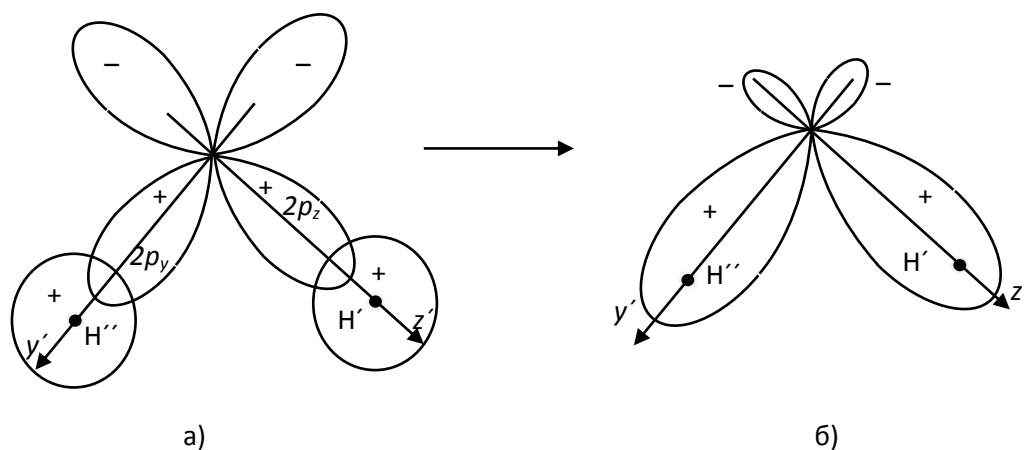


Рисунок 1.3.1.1 – Образование молекулярных орбиталей в молекуле воды:
а) исходное состояние; б) гибридные орбитали

Оставшиеся два электрона распределяются по одному на $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталях. Эти электроны в исходном положении являются неспаренными и, следовательно, они могут взаимодействовать с $1s$ -электронами двух атомов водорода, образуя при этом связи $O-H$. При образовании связей $O-H$ происходит смешивание (гибридизация) $2s$ -орбиталей атома кислорода с $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталями с образованием $4sp^3$ -орбиталей, как показано на рисунке 1.3.1.1,б. Это способствует формированию более сильных связей, а также увеличению угла связи. Смешанные орбитали располагаются таким образом, чтобы максимально удалить электроны друг от друга – четыре электронных облака, направленные к вершинам тетраэдра от его центра. Кроме того, две орбитали атомов кислорода, содержащие пары валентных электронов ($2s$ и $2p_x$ перед гибридизацией) образуют две области заряда со стороны атома кислорода вдали от атомов водорода. Эти области располагаются симметрично выше и ниже молекулярной плоскости и образуют при-

близительно тетраэдральные углы связи. Благодаря этому молекула воды имеет форму тетраэдра с двумя положительными вершинами – атомами водорода – и с двумя отрицательными вершинами – гибридованными неподеленными парами. На рисунке 1.3.1.2 изображен объемный вид тетраэдрической молекулы воды.

Хотя молекула воды в целом электрически нейтральна, точечные заряды распределяются следующим образом [169-171]: положительный заряд оказывается на одном полюсе, а отрицательный – на другом полюсе, и полюса отстоят друг от друга на некотором расстоянии. При этом возникает дипольный момент.

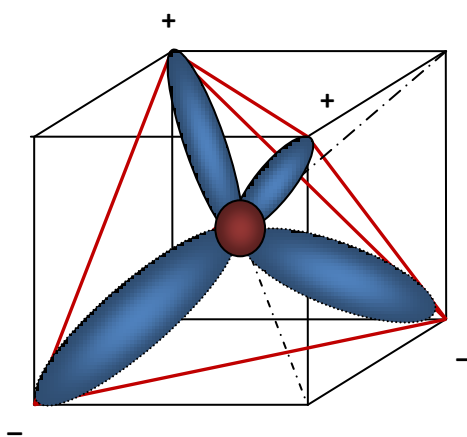


Рисунок 1.3.1.2 – Тетраэдрическая молекула H_2O

Наличие дипольного момента проявляется в способности молекул воды переориентироваться в электрическом поле, разворачиваясь своим положительным полюсом в сторону отрицательного электрода, а отрицательным полюсом – в сторону положительного электрода. Под действием постоянного магнита дипольные молекулы воды выстраиваются вдоль силовых линий магнитного поля – вода обладает диамагнитными свойствами.

Воду можно рассматривать как оксид водорода или как гидрид кислорода [172]. Атомы водорода и кислорода в молекуле воды расположены в углах равнобедренного треугольника с длиной связи $O-H$ равной 0,958 рм. Валентный угол $H-O-H$ составляет $104^{\circ}27'$ [173].

Водородная связь может образоваться при наличии атома H между двумя электроотрицательными атомами O , причем с одним из этих двух атомов атом водорода связан ковалентной связью. Природа водородной связи состоит в том, что электронная плотность на линии связи $O-H$ смещается к более электроотрицательному атому O . Равновесное расстояние $O-H$ в водородной связи равно 1,78 Å, а энергия разрыва водородной связи составляет примерно 5,5 ккал моль⁻¹, что на порядок и более меньше энергии ковалентных связей и на порядок больше энергии дисперсионных взаимодействий [174].

Возбуждение одной из молекул воды в димере может приводить к разрыву или искажению водородной связи с соседней молекулой. Наличие водородных связей обуславливает огромное количество метастабильных состояний воды и, как следствие, большую чувствительность к структурным изменениям [168, 175], а также большое количество моделей, описывающих надмолекулярную структуру воды.

Все модели воды можно условно разделить на два класса: дискретные модели и непрерывные модели.

К дискретным моделям относятся, прежде всего, модель Бернала-Фаулера [176], модель Немети-Шераги [177], модель Полинга [178], модель Самойлова [179] и др.

Бернал и Фаулер [176] постулировали существование в воде трех основных форм расположения молекул: льдоподобной структуры тридимита (Вода 1), структуры кварца (Вода 2) и плотнейшей структуры (Вода 3). В воде в соответствии с моделью Бернала и Фаулера существует структурное равновесие между формами «Вода1», «Вода2», «Вода3». Соотношения между этими формами определяются внешними условиями, главным образом, температурой.

Кластерная модель Немети и Шераги [177] представляет собой двухструктурную модель пяти состояний [180-182]. В основе модели лежит допущение о том, что молекулы воды находятся или в компактных структурах – кластерах с числом водородных связей от 1 до 4 в молекуле, или существуют как не связанные водородной связью мономеры. Эти две структуры равновесно смешаны. При

объединении двух молекул воды водородной связью потенциальный барьер при образовании следующей водородной связи понижается, что облегчает добавление к кластеру следующей молекулы и т.д. При разрыве одной водородной связи разрушается весь кластер.

Модель Поллинга [178] делит все молекулы на связанные в особые структурные элементы – додекаэдры, образующие пространственную сетку водородных связей, и несвязанные молекулы воды, расположенные внутри полостей додекаэдра. Сами додекаэдры также связаны между собой, образуя некоторую пространственную сетку.

В основе модели частичного заполнения О.Я. Самойлова [183] лежит идея, что молекулы воды образуют испорченную размытую постоянно перестраивающуюся структуру льда с частичным заполнением полостей структуры мономерами. Чем большее количество полостей заполнено несвязанными молекулами, тем выше плотность воды.

К современным дискретным моделям воды можно отнести феноменологическую модель [184], согласно которой вода представляет собой композицию аморфного льда низкой плотности и аморфного льда высокой плотности, причем структура в аморфном состоянии может быть интерпретирована как замороженная структура жидкой воды. Данная модель была получена с помощью компьютерного моделирования, но по своей сути является композиционной.

Современные приборы позволили экспериментально обнаружить супранадмолекулярные комплексы воды с размерами порядка $10^{-5} \dots 10^{-4}$ м (в отличие от рассмотренных ранее моделей, где речь шла о размерах ассоциатов порядка 10^{-9} м) [185]. Время релаксации такого супранадмолекулярного комплекса составляет от одной до десятков секунд.

Все дискретные модели воды имеют общий признак – характеризуются наличием в воде ассоциатов, имеющих различные формы и размеры. Так, в модели [186] предполагаются агломераты $(H_2O)_2$, $(H_2O)_4$, $(H_2O)_{20}$, в модели [187, 188] – додекаэдры, состоящие из 24, 57 или 912 молекул (H_2O) . В таких ассоциатах потребовались бы значительные энергозатраты для разрыва водородных связей. В то

же время J.H. Bonveniste [189] отмечал, что изменение структуры воды связано с чрезвычайно низким уровнем энергетического воздействия.

Н.Г. Зацепина [173] объясняла низкий уровень энергии воздействия тем фактом, что для изгиба водородных связей требуется значительно меньше энергии, чем для ее разрыва.

К континуальным моделям, прежде всего, относится модель Попла [169], которая предполагает наличие сплошной сетки водородных связей. При этом водородная связь описывается только электростатическими взаимодействиями между протонами одной молекулы и неподеленной парой электронов другой. К континуальным моделям относятся также представления авторов [190-192]. В работе [193] предложена модель воды, которая описывает трехмерную «открытую» пространственную сетку, состоящую из молекул, связанных искривленными водородными связями. «Открытость» сетки предполагает наличие разорванных водородных связей. Г.Г. Маленков [194] показал, что водородные связи, соединяющие молекулы воды, образуют непрерывную сетку, характеризующуюся тетраэдрической упорядоченностью в расположении частиц.

Компьютерные эксперименты с использованием метода Монте-Карло [195-197] выявили наличие структурных неоднородностей в пространственной сетке водородных связей, которые кроме низкоэнергетических кластеров образуют замкнутые циклы (гексагоны и пентагоны), энергия связи в которых отличается от таковой внутри кластера.

О.Я. Самойлов [179] и В.И. Яшкичев [198] предложили модель коллективного движения молекул H_2O . Согласно этой модели молекулы воды льдоподобного каркаса, выйдя из состояния равновесия, совершают активированный скачок в пустоты, находятся там некоторое время, а затем вновь приходят в трансляционное движение. Энергия молекул, попавших в пустоты, выше, чем энергия молекул, связанных водородными связями и находящимися в каркасе. Изучая спектры льда и воды, В.И. Яшкичев пришел к выводу, что в воде колебательные движения и перемещения представляют собой единый процесс. В жидкой воде молекулы в конце колебания не возвращаются к исходным координатам, как это происходит

во льду. Следовательно, колебания являются элементарным актом самодиффузии, который может рассматриваться как трансляционное движение [198, 199]. Г.Г. Маленков [194] рассматривает трансляционное движение как промежуточное между «скачок-ожидание» и случайным блужданием.

Существуют модели [181], в которых структурные элементы, представляющие собой совершенные тетраэдрические фрагменты из пяти молекул, объединяются в кластеры.

Исследователи [200, 201] обнаружили в воде гигантские гетерофазные кластеры (ГГК), построенные по фрактальному принципу. При таком построении цепочки ГГК оказываются определенным образом ориентированными в пространстве и образуют спиральные структуры с определенным шагом и направлением закрутки спирали по часовой стрелке [200, 201].

По мнению авторов [200], совпадение порядка размеров ГГК – гигантских гетерофазных кластеров (0,1 мм) – с колмогоровским масштабом перехода кинетической энергии в тепловую [202] не случайно. На уровне ГГК обеспечивается сопряжение процессов термодинамической и кинетической стабилизации данного структурного образования. Глубокая структурная перестройка в воде начинается с ГГК и не происходит мгновенно. Вследствие различия в pH между фазами ГГК и континуальной воды образуется градиент электрохимического потенциала до 10^9 В/см, который способствует термодинамической и кинетической стабилизации ГГК. Электрическая составляющая этого градиента приводит к эффекту более плотной упаковки диполей воды [203]. При этом поверхностный слой ГГК сжимается и образует виртуальную мембрану, обеспечивающую стабилизацию структуры внутреннего содержимого ГГК [204].

В жидкостях с ковалентными (сильными) связями, к которым относится и вода, присутствуют нерегулярные агрегаты разных размеров. При постоянных давлении и температуре в воде длительное время (от нескольких минут до нескольких часов) существуют структурно отличающиеся фазы с характерными свойствами и фазовая граница между ними [205]. Внутри кластера прочность свя-

зей близка к типичной водородной связи, в то время как межкластерные связи вандерваальсовского типа значительно слабее.

Граничный слой гигантских гетерофазных кластеров способен изменять коэффициенты прохождения и преломления лазерного излучения, благодаря чему удалось определить их размеры, которые составляют от 3,5 до 30 мкм [200, 206].

Таким образом, для того, чтобы значимо перестроить связи, необходимо разрушить межфазовую границу.

Ионы H^+ и OH^- играют решающую роль в формировании надмолекулярных комплексов воды (эмулонов) [207]. Скорость реакция её диссоциации $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ требует значительной затраты энергии. В талой воде концентрация ионов водорода H^+ и гидроксила OH^- непродолжительное время сохраняется неравновесной, какой она была во льду, то есть в тысячу раз меньшей, чем в обычной воде. Поэтому время возвращения талой воды в равновесное состояние теоретически составляет 10-17 часов. Необычные свойства талой воды связывают с «памятью» воды. Однако под термином «память воды» следует понимать зависимость её свойств от предыстории и ничего больше. Оптическим методом в талой воде было обнаружено присутствие лишь одной фракции надмолекулярных образований с размерами от 1 до 3 мкм. Возможно, что пониженная вязкость и более редкая пространственная сетка из эмулонов в талой воде увеличивают растворяющую способность и скорость диффузии [207].

Наличие в жидкой воде нескольких типов структур и количественные соотношения между ними в конечном счете определяют физические и химические свойства воды, обуславливающее её способность к взаимодействию с присутствующими в ней веществами, в частности портландцементом. Известно, что в подогретой воде меняется соотношение между кластерными и льдоподобными структурными элементами, вода при этом становится более активной, а затворение цементного теста подогретой водой повышает степень гидратации цемента. При активации происходит более глубокая, чем при нагревании, перестройка надмолекулярной структуры воды, связанная с изменением степени ее диссоциа-

ции, в результате чего степень гидратации и гидролиза клинкера повышается. Сохранение активированного состояния в течение нескольких часов позволяет использовать активированную воду в технологическом цикле производства бетонов.

1.3.2. Влияние гидратации ионов на структуру водородных связей

Большинство модифицирующих добавок вводится в цементную систему с водой затворения, при этом процесс растворения активного вещества добавки вызывает структурные изменения самого растворителя – воды. Знание закономерностей взаимодействий, происходящих в системе «вода затворения – добавка», в том числе в условиях активации водной системы, позволит осуществлять направленное управление свойствами бетона. Кроме того, сразу после затворения цемента в результате гидратации и гидролиза цементных зерен в раствор поступают ионы, оказывающие влияние на структуру и свойства воды [53], а, следовательно, и на кинетику последующих актов взаимодействия молекул воды и частиц клинкера.

Вокруг каждого иона образуется гидратная оболочка, молекулы воды в которой упорядочены иначе, чем в объеме раствора. Раствор представляет собой сложную систему «растворитель – растворённое вещество – продукты их взаимодействия» в элементарном объёме при заданных условиях, характеризующуюся определённым ближним и дальним окружениями относительно выбранных частиц раствора разной природы, типом внутри- и межчастичных взаимодействий, степенью их связанности. Таким образом, в электролитных растворах свободные ионы и молекулы отсутствуют, протекают не совсем обычные взаимодействия, а образуются в зависимости от свойств среды либо молекулярные сольваты, либо диссоциированные сольватированные ионы, либо ассоциаты [208, 209].

В воде в различной степени растворяются почти все вещества. Однако механизм растворения электролитов и неэлектролитов различен. При растворении неэлектролитов водородная сетка огибает «чужие» молекулы, искривляя водо-

родные связи между молекулами воды [210]. При этом водородные связи становятся более прочными.

В работе [210] показано, что сущность явления стабилизации состоит в чисто геометрическом свойстве нерегулярной квазитетраэдрической водной сетки *H*-связей огибать большие неполярные группировки, которые являются для нее просто препятствиями, запрещающими молекулам воды занимать некоторые области пространства. При этом часть водородных связей выпрямляется; энергия выпрямленных *H*-связей больше, чем изогнутых.

Чтобы огибание сеткой *H*-связей неполярных препятствий было возможно, необходима трехмерная квазитетраэдрическая сетка, которая только и способна, не разрушаясь, образовывать клатратоподобные полости. Кроме того, ван-дер-ваальсовские контакты вода–неэлектролит значительно менее выгодны, чем взаимодействие вода–вода, что приводит к выталкиванию неполярной группы из сетки. Этот факт лежит в основе идеи о микрогетерогенном строении раствора, согласно которой в растворе можно выделить глобулы воды и глобулы растворенного вещества. Если вода состоит из кооперативно стабилизированных глобул, границы между которыми образованы слабыми, изогнутыми *H*-связями, то растворяемому неэлектролиту выгоднее всего располагаться в граничных зонах, между глобулами: затраты на разрыв *H*-связей воды наименьшие. При дальнейшем добавлении к раствору неэлектролита его молекулы не распределяются равномерно по объему, а концентрируются преимущественно в «дефектных» межглобульных зонах, формируя микрообласти неэлектролита. Глобулы оказываются стабильными в растворе в широком диапазоне концентраций и только при сильном разбавлении неэлектролитом быстро разрушаются. Результаты исследований [192, 211] свидетельствуют о большой устойчивости глобул даже к сильным разрушающим воздействиям.

В работе [192] предлагается следующая модель водной микрофазы. Богатая водой микрофаза – это глобула из молекул воды, соединенных сильными водородными связями (которая существовала и в чистой воде), слабые *H*-связи на поверхности которой замещены на *H*-связи вода-неэлектролит, так что молекулы

неэлектролита образуют граничный слой микрофазы – «шубы» (коротко: водная микрофаза есть водная глобула плюс «шуба» неэлектролита). Более того, каждая молекула неэлектролита в микрофазе воды образует только одну *H*-связь с водой (комплексы 1:1). Допускается, что сила *H*-связей вода–вода в микрофазе незначительно отличается от силы связей в чистой воде, а *H*-связи вода–неэлектролит в микрофазе такие же, как и в сильно разбавленных растворах воды.

Растворение электролитов сопровождается явлением гидратации. В процессе гидратации дипольные молекулы воды окружают ионы растворенного вещества, образуя сольватную оболочку – ближняя гидратация. Переориентация молекул воды в объеме раствора приводит к тому, что соседние с ними молекулы воды также изменяют свою ориентацию, создавая еще одну менее плотную сольватную оболочку – дальняя гидратация. В результате электростатического взаимодействия ионов растворенного вещества с молекулами воды водородные связи могут разрушаться. Разные вещества по-разному изменяют структуру воды.

Исследования водных растворов рентгенографическими, оптическими, электрохимическими, термодинамическими и другими методами показывают [209, 212], что гидратация ионов сопровождается нарушениями упорядоченности структуры воды. Многочисленными экспериментальными данными установлено, что ионы в этом случае по своему действию на молекулы воды в растворе распадаются на две группы. К первой группе относятся крупные однозарядные одно- и многоатомные ионы (K^+ , Cs^+ , Br^- , I^- , ReO_4^- , IO_4^- и др.), для которых эффекты разупорядочения структуры воды являются преобладающими. Ко второй группе относятся многозарядные и небольшие однозарядные одно- и многоатомные ионы (Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и др.), для которых преобладающими являются эффекты упорядочения структуры воды. Некоторые ионы оказываются очень близкими к границе раздела между этими группами. Поведение ионов первой группы является необычным и они характеризуются отрицательной гидратацией [179, 212].

В изучении ионной сольватации имеются два подхода, названных авторами термодинамической и кинетической сольватацией [213]. Один из них основан на

преимущественном учете взаимодействий ион–растворитель и связан с представлениями о термодинамической устойчивости ассоциата ион–молекулы растворителя, мерой которой является общая энергия взаимодействия между ними. При оценке термодинамической сольватации в целом решающее значение имеет ближняя (первичная) сольватация, которая определяет структуру образующихся сольватов.

Другой подход учитывает преимущественно взаимодействия растворитель–растворитель и связан с представлениями о кинетической устойчивости ассоциата ион–молекулы растворителя. Для водных растворов данный подход был предложен О.Я. Самойловым [179]. Кинетическая устойчивость определяется энергией активации процесса обмена молекул растворителя вблизи иона на молекулы растворителя в объеме или изменением под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул растворителя. О кинетической устойчивости можно судить по скоростям их обмена и времени связывания с ионами. С этой точки зрения, обмен зависит не от полной энергии взаимодействия, а от изменения ее на очень малых расстояниях вблизи иона; эти изменения составляют примерно $4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В данном случае сольватация рассматривается не как связывание ионами того или иного числа молекул растворителя, а как влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул растворителя.

В модели А.К. Лященко [195] изменение релаксационных параметров определяется уменьшением или увеличением тетраэдрической упорядоченности воды растворов. Из температурных зависимостей и определяются активационные характеристики процесса диэлектрической релаксации, необходимые для заключений об изменении степени связанности и структурированности сетки H -связей.

Статическая диэлектрическая константа ϵ_s интегрирует изменения воды в процессах гидратации и комплексообразования. Она включает изменения состояния воды как при гидратации ионов, так и ионных комплексов в растворе. Сохранение высоких значений ϵ_s в растворах начальной области концентраций свидетельствует о присутствии в растворах электролитов фрагментов исходной струк-

туры воды. Монотонное уменьшение ϵ_s с ростом концентрации определяется заменой части объема воды на объем ионов с низкой поляризуемостью; исключением из движения некоторых вращательных степеней свободы молекул воды в координационной сфере ионов [214].

При растворении веществ в воде вокруг их частиц: ионов, молекул, мелких ассоциатов, мицелл (крупных ассоциатов) образуются гидратные оболочки. Вокруг ионов, полярных молекул и мицелл возникает двухслойная гидратная оболочка, состоящая из плотного слоя молекул воды и рыхлого слоя. Плотный слой гидратной оболочки, можно считать, состоящим из связанных между собой водородными связями водных кластеров, структура которых специфична в зависимости от природы гидратируемой частицы. Время жизни молекул воды в плотном слое значительно больше, чем в ассоциатах и кластерах «свободной» воды ($\tau_{cp} > 10^{-9}$ с), не участвующей в гидратации. Рыхлый слой гидратной оболочки обеспечивает сродство между «свободной» водой и плотным слоем этой оболочки вокруг частицы. Соотношение толщины плотного и рыхлого слоев, а также среднее время жизни молекул воды в гидратной оболочке зависит от природы частицы, концентрации растворенных веществ и температуры.

В зависимости от средней продолжительности жизни молекул воды в гидратной оболочке, различают положительную и отрицательную гидратацию [179]. Положительная гидратация характерна для «жестких» ионов, имеющих высокую поверхностную плотность заряда. Это ионы с большим зарядом и малым радиусом: Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- . В этих случаях толщина плотного гидратного слоя больше, чем рыхлого слоя, а среднее время жизни молекул воды в гидратной оболочке иона больше, чем в «свободной» воде, не участвующей в гидратации. Ионы с положительной гидратацией, повышая в растворе содержание «структурированной» воды, влияют на структурно-информационные свойства воды в растворе.

Установлено, что механизмы обмена молекул воды различны: при положительно гидратированных ионах идет одночастичный обмен, а при отрицательно гидратированных наряду с одночастичным происходит и многочастичный коопе-

ративный обмен, в котором одновременно участвуют несколько молекул воды координационной сферы этого иона [215].

Положительная гидратация характерна также для растворимых веществ, молекулы которых полярны, включая низкомолекулярные биосубстраты, а также белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты. Причем структура кластеров плотного гидратного слоя, состоящих, по-видимому, из водных тетраэдров, специфична в зависимости от природы вещества.

Отрицательная гидратация характерна для «мягких» ионов с малой плотностью заряда: K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , J , Br^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , ClO_4^- , и поэтому слабо притягивающих молекулы воды. В этом случае в гидратной оболочке имеется тонкий, плотный со специфической структурой слой и толстый, рыхлый слой. Среднее время жизни молекул воды в гидратной оболочке таких ионов меньше, чем в «свободной» воде. Ионы с отрицательной гидратацией так же влияют на структурно-информационные свойства воды в растворе, разрыхляя её структуру.

В ряде работ [179, 209, 213, 216] отмечалось, что гидратация ионов меняется в зависимости от внешних параметров состояния. Так, граница между положительной и отрицательной гидратацией зависит от давления и температуры. Очевидно, что и ассоциация молекул воды в растворах также подвержена действию внешних условий. Более того, влияние внешних параметров состояния на структуру растворителя будет неодинаковым для растворов, содержащих как положительно, так и отрицательно гидратированные ионы. Следует также отметить, что при определенных условиях у ряда ионов наблюдается изменение гидратируемости. Так, например, с ростом температуры ионы K^+ , Cl^- и Br^- меняют отрицательную гидратацию на положительную [213, 217, 218].

На основании исследования рассеяния рентгеновских лучей, инфракрасных спектров, спектров комбинационного рассеяния и некоторых других [219] были установлены два правила: ионы действуют так же, как температура и ионы действуют так же, как давление. Причем ионы первой группы (K^+ , Cs^+ , Br^- , I^- , ReO_4^- , IO_4^- и др.) вызывают такие же нарушения упорядоченной структуры воды, что и

повышение температуры, ионы второй группы (Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и др.) вызывают обратный эффект [212]. При образовании структуры раствора существенны индивидуальные особенности ионов [220].

Строение растворов, и, в частности, его структура, существенно зависит от температуры. Не случайно, что Бернал и Фаулер [221] ввели представление о структурной температуре, равной той, до которой необходимо нагреть растворитель, чтобы достигнуть такого нарушения структуры, какое наблюдается в данном растворе. Ионы с положительной гидратацией понижают структурную температуру воды, а с отрицательной увеличивают.

На структуру водных растворов электролитов определенное влияние оказывает и давление. Для них А.В. Копелиовичем [222] по аналогии со структурной температурой воды вводится понятие о структурном давлении ионного раствора. Структурное давление определяется внешним давлением; при этих давлениях величины потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды в чистой воде и ближайших к ионам, одинаковы и, соответственно, одинаковы частоты трансляционных скачков. По своему действию ионы с положительной гидратацией повышают структурное давление раствора, а с отрицательной – понижают. При таком подходе изменение структурного давления раствора действует в направлении, обратном структурной температуре. Рост внешнего давления также приводит к разрушению структуры воды и, следовательно, к уменьшению разрушающего действия ионов, а при определенных давлениях наблюдается изменение гидратируемости ионов [223].

В работе [224] систематизированы структурно-концентрационные изменения, происходящие в растворах под влиянием факторов внешнего воздействия, и установлены корреляции структурное свойство – размер иона – внешние условия (p , T). Так, понижение температуры ($T < 268$ К) способствует частичному восстановлению тетраэдрической сетки H -связей воды в высококонцентрированных растворах галогенидов лития. Установлено, что температура восстановления тетраэдрической сетки растворителя в данных растворах тем ниже, чем меньше радиус аниона, а рост давления (0.1-1000 Мпа) или температуры (298-623 °К) вызы-

вает нарушение тетраэдричности структуры растворителя в растворах галогенидов щелочных металлов, имеющих водоподобную упорядоченность. Показано, что температура разрушения тетраэдрической сетки растворителя в данных растворах тем ниже, чем больше радиус катиона или аниона.

Растворы электролитов – это системы с отчетливо выраженным ближним упорядочением и отсутствующим дальним [225]. Растворенные вещества изменяют структуру растворителя. Эти изменения зависят от характера взаимодействия между частицами растворителя и растворяемого вещества, от сил взаимодействия, заряда, и радиуса этих частиц. Явления переноса в растворах тесно связаны со структурой жидкости и с изменениями этой структуры.

Знание молекулярного механизма релаксационных процессов, в особенности структурной релаксации, позволяет более детально изучить явления переноса в растворах. Чрезвычайно важное практическое значение имеет знание кинетических коэффициентов и модулей упругости растворов при учете релаксационных процессов.

В разбавленных растворах электролитов [226] средние координационные числа молекул воды, окружающих ионы, близки к координационным числам молекул в чистой воде. С ростом концентрации электролитов, структура водных растворов постепенно меняется. При деформации раствора нарушается термодинамическое равновесие, и процесс восстановления равновесия складывается из нескольких налагающихся друг на друга процессов, протекающих с различными скоростями и характеризующихся различными временами релаксации. Именно структурная релаксация имеет особое значение в водных растворах электролитов. Она позволяет более детально исследовать вязкоупругие свойства растворов электролитов, а также рассматривать их акустические свойства.

Трансляционная и структурная релаксации в растворах электролитов играют не одинаковую роль [226]. При низких частотах (гидродинамический режим) в жидкостях определяющую роль играют вязкостные свойства (текучесть), в высокочастотной области – упругие свойства, а в дисперсионной области дают вклады, как коэффициенты вязкости, так и модули упругости.

Таким образом, можно предположить, что если давление и температура влияют на гидратацию ионов в воде, то, вероятно, возможно заменить часть ионов примеси (функциональной добавки) энергетическим воздействием. Можно снизить количество химической добавки – электролита или ионогенного ПАВ – в воде затворения, подвергнув ее при этом воздействию внешнего поля.

В тесной связи со структурой воды находятся диффузия и электропроводность электролитов в водной среде [179]. В интервале температур от 45 до 50 °С происходит уменьшение энергии активации электропроводности растворов с 12...16 до 8...12 кДж/моль [227], что связано со структурным переходом от квазикристаллической тетраэдрической структуры воды к структуре с плотной упаковкой [198].

Изменения, происходящие в структуре растворителя – воды под действием температуры, растворенных веществ или давления – должны проявляться и в электропроводности воды и водных растворов [228].

Таким образом, ионы растворенных в воде веществ могут оказывать ощутимое влияние на структуру воды. Тем не менее, на фоне всего многообразия межмолекулярных сил, возникающих в любом водном растворе, наибольший вклад во внутренние взаимодействия вносит собственная структура воды [129, 229].

Наиболее распространенной теорией, используемой для описания структуры раствора, является теория, сочетающая принципы континуальной и клатратной моделей воды. Заполнение вакантных полостей каркаса воды ионами растворенных веществ существенно зависит от их геометрических размеров [173]. В воде могут быть реализованы одновременно и донорные, и акцепторные взаимодействия, что способствует самопроизвольному возникновению разветвленной сети ориентированных водородных связей. Последние играют важную роль в формировании структуры цементной композиции [53].

На структуру и свойства раствора, определяющие скорость химических реакций между растворенными веществами, существенное влияние оказывают наличие и концентрация электролита, который изменяет структурные температуру и

давление раствора. Структура водных растворов в большой мере определяется структурой водородных связей растворителя, которые искажаются при введении в воду посторонних ионов [196]. В то же время, изменения внешнего давления или внешней температуры приводит к аналогичной перестройке сетки водородных связей. Следовательно, введение ионов можно частично или полностью заменить изменениями внешних давления и температуры, то есть применением внешних физических воздействий на воду.

Таким образом, содержание химических добавок в жидкости затворения, подвергнутой воздействию каким-либо физическим полем, может быть уменьшено, причем без ухудшения прочностных и других характеристик бетона.

1.4. Влияние внешних полей на структуру воды

Интенсивность коагуляции в дисперсной системе «цемент – вода» играет важную роль в процессе твердения цемента, особенно на начальной стадии образования коагуляционной структуры с последующим переходом ее в кристаллизационную [5].

Некоторые физико-химические свойства воды меняются после того, как она подвергнется внешнему энергетическому воздействию. К внешними воздействиями относится наложение на воду внешних полей различной природы: механических, акустических, электромагнитных и др.

К основным изменениям, наблюдавшимся у природной воды [230], движущейся в магнитном поле, можно отнести ускорение коагуляции и слипание взвешенных в воде твердых частиц; изменения смачиваемости твердых поверхностей; ускорение и усиление адсорбции; ускорение растворения твердых тел; изменение концентрации растворенных газов; возрастание слипания минеральных частиц в 2-4 раза.

Особенности структурного строения воды позволяют ей откликаться на любое внешнее воздействие [114]. R. Roy [205] объясняет изменчивую природу во-

ды, а также влияние на нее очень слабых магнитных полей наличием структурированных связей.

Механическое перемешивание приводит к образованию в жидкости сильно различающихся по размерам пузырьков газа, включая нанопузырьки – наноразмерные фазовые неоднородности, состоящие главным образом из O_2 , N_2 , CO_2 [231], которые определяют состав газовой фазы бетона.

1.4.1. Влияние магнитного поля на структуру воды

В строительной практике омагниченную воду для затворения цемента начали применять еще в 70-х годах прошлого столетия [115, 232]. Однако до сих пор отсутствует единая точка зрения на механизм действия магнитного поля на воду. Одним из первых исследователей в этой области был В.И. Классен [114], который объединил все гипотезы, раскрывающие сущность влияния магнитного поля на воду, в три группы: 1) магнитное поле воздействует на собственно воду; 2) магнитное поле воздействует на ионы, присутствующие в воде всегда; 3) магнитное поле воздействует на ферро- и парамагнитные частицы, присутствующие в воде в большинстве случаев.

В.И. Классен [114], предполагал, что под влиянием магнитного поля водородные связи несколько ослабевают и искажаются, однако эксперименты последних лет показали, что действие магнитного поля приводит к более плотной пространственной упаковке кластеров [233, 234]. В.И. Миненко [235] связывал влияние магнитного поля с возникновением ларморовой прецессии электронов в магнитном поле, в результате которой молекулы воды приобретают магнитный момент и определенным образом ориентируются во внешнем магнитном поле, а вода изменяет диамагнитные свойства. Гипотеза изменения структуры воды в магнитном поле подтверждена в работе [236], где исследовано влияние магнитного поля на изменение свойств воды – электросопротивление, pH и спектры дистиллированной воды. Магнитное поле влияет на структуру сетки водородных связей

воды [186]. Однако данная гипотеза не описывает сам механизм влияния магнитного поля на структуру воды. В.Ф. Киселев с соавторами [237] предполагает протонный механизм действия магнитного поля, обусловленный влиянием последнего на перенос протонов по цепочкам водородных связей воды, что и приводит к изменению структуры кластеров.

Большинство исследователей [236, 238, 239] связывают экспериментально установленное повышение pH и удельной электропроводности воды в результате обработки ее постоянным магнитным полем или акустическим полем с изменением структуры воды, увеличением числа заряженных частиц, их подвижности и активности. Через некоторый промежуток времени после воздействия pH и удельная электропроводность принимали первоначальное значение, что, с точки зрения авторов, является подтверждением кластерной структуры воды. Однако на самом деле само по себе изменение рассматриваемых характеристик не может являться подтверждением именно кластерной структуры воды, а всего лишь является свидетельством наличия надмолекулярной структуры, изменения которой могли бы объяснить возможность возврата системы в исходную точку через время релаксации.

А.П. Бессонова и И.Е. Стась [236] установили, что воздействие высокочастотным электромагнитным полем в течение 2-4 часов привело к снижению электрического сопротивления и увеличению pH обрабатываемой воды. Максимальные изменения наблюдались на частотах 150 и 170 МГц: электрическое сопротивление уменьшилось в 7,5...10 раз, pH – возросло на 1,12...1,20 единиц. Энергия высокочастотного электромагнитного поля, согласно расчетам авторов [240], значительно превосходит энергию теплового движения. Поглощаемая энергия, по мнению авторов, идет на изменение энергии водородных связей и упрочение структуры воды. По данным ИК-спектроскопии, наибольшей упорядоченностью характеризовалась вода, прошедшая электромагнитную обработку. Механизм влияния электромагнитного поля описывается, исходя из предположений дискретной модели воды, согласно которой вода может находиться в трех состояниях: одиночной молекулы, случайного ассоциата и кластера и постоянно переходит

из одного состояния в другое. В каждом из этих трех состояний, молекулы воды излучают слабые электромагнитные импульсы, различающиеся по интенсивности, направлению и частоте. Очевидно, что чем более хаотичным является перемещение молекул между состояниями, тем менее упорядочена структура воды. Авторы установили, что наименьшая осцилляция излучений молекул имеет место в структурированной воде. Наличие электромагнитного излучения у воды приводит к индуцированию соответствующего электромагнитного поля в окружающих слоях жидкости, в результате чего образуются и растут кластеры, подобные источнику индукции. По мнению авторов, описанный выше механизм лежит в основе структурирования воды при контакте с электромагнитным полем. Образование кластеров сопровождается появлением ионов H^+ и OH^- , наличие которых резко изменяет электросопротивление воды и водородный показатель. Однако в работах [236, 240] не объясняется, почему при образовании кластеров в воде возникают дополнительные ионы гидроксила и гидроксония.

В другом исследовании авторы [241], используя современные компьютеры, на основании методов квантовой химии и молекулярной механики выявили механизм влияния физических полей различной природы на структуру жидкой воды. Построенная модель воды предполагает наличие в ней трех типов ассоциатов: бездефектных, n -дефектных и p -дефектных. Дефектный ассоциат n -типа содержит один лишний атом водорода, присоединенный к атому кислорода одной из молекул, n -дефектный ассоциат – незаряженная «молекула» и по числу электронов – свободный радикал. Обозначим его условно $(H_2O)_n-H\bullet$. Соответственно, дефектный ассоциат p -типа содержит на один атом водорода меньше, чем бездефектный. Обозначим его $(H_2O)_n-OH$, тогда бездефектный $(H_2O)_n$, где n может принимать значения от 3 до 20 [241].

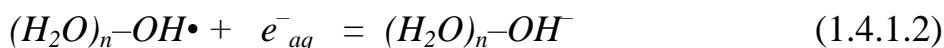
Расчеты показали [241], что потенциал ионизации для n -дефектных ассоциатов составил от 3 до 5 эВ, для бездефектных – 8 эВ, для изолированной молекулы воды – 12,6 эВ, для изолированного OH -радикала – 9,34 эВ, для клатрата $H_{17}O_9\bullet$ – 9 эВ. Сравнивая значения энергий ионизации, авторы пришли к выводу,

что источником образования гидратированных ионов в жидкой воде являются процессы ионизации n -типа дефектов.

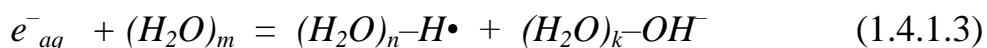
Поскольку процесс ионизации требует для работы выхода электрона из жидкой воды около 8 эВ, очень велика вероятность того, что источником гидратированного электрона в жидкой воде, при нормальных условиях имеющей определенное содержание ионов (ионное произведение воды равно 10^{-14}), являются n -дефектные ассоциаты. Отсюда следуют интересные выводы, что n - и p -дефектные ассоциаты в жидкой воде чувствительны к воздействию физических полей. Эти поля способствуют ионизации небольших n -дефектных ассоциатов, что приводит к образованию гидратированного электрона и, как следствие к изменению ионного произведения воды. В воде постоянно происходят ионизация n -дефектных ассоциатов [там же, с. 675]:



Гидратированный электрон взаимодействует либо с p -дефектным ассоциатом, либо с бездефектным. В первом случае он рекомбинирует и стабилизируется вследствие того, что p -дефектный нейтральный ассоциат, содержащий в своей структуре OH -радикал, в котором неспаренный электрон тоже делокализован, как в n -дефекте, имеет определенную величину сродства к электрону. При взаимодействии образуется ион гидроксила:



Во втором случае термонеутральная реакция жидкой воды с гидратированным электроном, приводящая к образованию гидратированных атома водорода и гидроксид-аниона:



Эта реакция регенерирует из неспаренного гидратированного электрона вновь n -дефектный ассоциат, который может также ионизироваться до катиона или отрывать атом водорода от воды, давая молекулярный водород и гидроксил-радикал наряду с другими реакциями (рекомбинация двух n -дефектных ассоциатов и др.). Последняя реакция (1.4.1.3) практически термонеутральна (около 0.05 эВ) [242], т.е. осуществляется при заведомо меньшей плотности потока энергии

при активации воды любым способом, чем нужно для разрыва водородной связи в воде (около 0.2 эВ). Благодаря этой термонеutralной обратимой реакции возможно установление равновесия между гидратированным электроном, *n*- и *p*-типа дефектами и ионными дефектами воды в жидком состоянии.

Реальным источником образования гидратированных ионов в чистой жидкой воде являются процессы ионизации *n*-типа дефектов. По-видимому, процесс ионизации *n*-дефектных ассоциатов обуславливает как начальное, так и затем главное количество ионов в жидкой воде, определяя ее электрическую проводимость и электрические свойства. Дефекты *n*-типа постоянно образуются в воде при ее диссоциации при динамических нагрузках: движение жидкой воды в силовых механических, вибрационных, акустических, температурных и гравитационных полях, в статических и переменных электрических и магнитных полях, в электромагнитных полях любой энергии при резких изменениях всех этих полей. При этом, в зависимости от вида поля и сочетания полей, наблюдается образование дефектов, регистрируемых по выходу пероксида водорода с учетом выхода рекомбинации $\bullet OH$ -радикалов в H_2O_2 до 1%. Следует иметь в виду, что дефектные ассоциаты *n*-типа, обладающие дипольным моментом и характеризующиеся делокализацией неспаренного электрона по атомам водорода и кислорода (дефектным ассоциатам), чувствительны к указанным полям. Взаимодействие дефектов с полями увеличивает их подвижность и степень ионизации. Тем самым при взаимодействии указанных полей с жидкой водой увеличивается как концентрация дефектных ассоциатов, так и, соответственно, концентрация ионных ассоциатов, то есть увеличивается ионное произведение воды, ответственное за степень структурирования жидкой воды [173] и зависящее от температуры, давления и внешних полей [243].

Магнитное поле при взаимодействии с гетерогенными жидкими средами интенсифицирует процессы массопереноса и массообмена за счет развития направленных потоков заряженных частиц. В гомогенных средах магнитное поле нарушает структуру жидкости за счет изменения соотношений между ее отдельными модельно-структурными фазами [244].

В основе «ионных» гипотез лежит действие магнитных полей на перемещающиеся в них ионы. В этом случае на заряженные частицы – ионы – действует сила Лоренца [114]:

$$F = K \cdot q \cdot u \cdot H \cdot \sin \alpha \quad (1.4.1.4)$$

где q – заряд иона; H – напряженность магнитного поля; u – скорость перемещения ионов; α – угол между направлением поля и движением иона; K – коэффициент пропорциональности.

Причем положительно и отрицательно заряженные ионы под действием сил Лоренца отклоняются в противоположные стороны. В.И. Классен [245] указывал, что, не смотря на то, что силы, действующие на ионы, невелики, изменения характера движения ионов могут оказаться значительными. В магнитном поле возникают флуктуации концентраций ионов, а также нарушение гидратных оболочек ионов, особенно в области дальней гидратации [246]. Воздействие магнитного поля на растворенные в воде ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} может быть также связано с генерированием в движущемся потоке воды слабого электрического тока или с пульсацией давления [247].

Механизм структурно-динамических перестроек в жидкой воде под влиянием магнитного поля, по мнению В.Е. Холмогорова [248], состоит в следующем. Центры масс диполей воды движутся равновероятно вдоль каждого из направлений OX , OY и OZ декартовой системы координат со средней скоростью V . Пусть магнитное поле Земли B ($5 \cdot 10^{-5}$ Тл) и переменное низкочастотное (4 Гц) магнитное поле ($1,26 \cdot 10^{-5}$ Тл) направлено вдоль оси OZ . Тогда с учетом пространственной ориентации диполей относительно осей координат на молекулу будет действовать пара сил Лоренца, изменяющая траектории движения диполей, $f = \pm qV \times B$. Эта пара сил Лоренца стабилизирует диполи, вращающиеся вокруг их центра масс, что приводит к упорядоченному расположению диполей в плоскостях, параллельных плоскости XOY . Низкочастотные (4 Гц) колебания наложенного магнитного поля вызывают дополнительную осцилляцию диполей вдоль их осей, что способствует более эффективному диполь-дипольному межмолекулярному взаи-

модействию, приводящему к образованию метастабильных кластеров в воде. Этот принцип лежит в основе большинства аппаратов для омагничивания воды [249].

Авторы [250, 251] обнаружили в воде наличие относительно стабильных ассоциатов с кольцевыми структурами. Высказано предположение, что ассоциаты воды, имея плоскую форму и, соответственно, значительный дипольный момент, в магнитном поле переориентируются под действием силы Лоренца, и это вызывает изменение конфигурации водородных связей. Такой механизм представляется наиболее целесообразным, поскольку объясняет ускоренную гидратацию цемента в той мере, в какой ориентированные кластеры быстрее создают пленки жидкости вокруг цементных зерен. К аналогичным выводам пришли Г.А. Фокин и О.В. Фолимагина [252], установившие, что наиболее стабильными структурами воды являются кольцевые структуры, в которых только один протон каждой молекулы H_2O участвует в формировании водородной связи. Такие кольца, помещенные во внешнее магнитное поле, могут изменить колебательную энергию своих поперечных колебаний на величину $\Delta\varepsilon^H = \pm\hbar|\Delta\nu| = MH$, где \hbar – постоянная Планка; M – магнитный момент кольца; H – напряженность внешнего магнитного поля. При напряженности магнитного поля $5 \cdot 10^{-3}$ Тл значение магнитного момента $M \approx 10^{-23}$ Дж/Тл. Таким образом, ассоциаты молекул воды могут ориентироваться в магнитном поле при общем нулевом суммарном магнитном моменте. Ориентация происходит таким образом, что нормаль к площади кольца параллельна силовым линиям напряженности магнитного поля и имеет с ним совпадающее или противоположное направление.

Переориентация молекул приводит к искажению водородных связей и даже к их разрыву. Влияние магнитного поля на отдельные молекулы воды объясняет спиновый механизм [253]. Изменение ориентации ядерных спинов атомов водорода приводит к изменению моментов инерции молекул воды. Энергия, необходимая для переориентации спинов, значительно меньше, чем для разрыва связей.

Третья группа объединяет гипотезы, в основе которых лежит действие магнитных полей на коллоидные частицы, обладающие довольно большой магнитной восприимчивостью (пара- и ферромагнитные). Присутствующие в воде ионы ме-

таллов (особенно железа Fe^{3+}) и микровключения из ферромагнитных частиц железа Fe_2O_3 , интенсифицируют образование коллоидных гидрофобных зольей ионов Fe^{3+} с ионами хлора Cl^- и молекулами воды H_2O с общей формулой $[xFe_2O_3 \cdot yH_2O \cdot zFe^{3+}] \cdot 3zCl^-$ [212]. В результате в воде появляются центры кристаллизации, на поверхности которых адсорбируются катионы кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} , составляющие основу карбонатной жесткости воды, и способствующие образованию мелкодисперстного кристаллического осадка. При этом, чем больше и устойчивее гидратная оболочка ионов, тем труднее им сближаться или оседать на адсорбирующих комплексах на поверхностях раздела жидкой и твердой фаз [249]. Эксперименты, проведенные в ИВГПУ со слабыми растворами оксида железа, помещаемыми в гидродинамическое и магнитное поля [254], подтверждают данную гипотезу. Однако наличие эффекта аналогичной активации у бидистиллированной воды явно показало, что такой механизм действия магнитного поля нельзя признать единственно возможным.

При наложении электромагнитного поля на дисперсную систему действуют следующие силы [255]:

- 1) Сила Лоренца $F_{max} = q(E + V \times B)$, где q – заряд частицы; E – напряженность электрического поля; B – величина магнитной индукции; V – скорость движения частицы;
- 2) Сила, обусловленная градиентом магнитного поля $F_g = -\chi / (2 \text{grad } B^2)$, где χ – магнитная восприимчивость вещества;
- 3) Момент сил, проявляющийся в однородном магнитном поле для частиц, имеющих собственный магнитный момент M_v : $\vec{N} = M_v \vec{B}$.

Сила F_g действует, если в объеме жидкости искусственно создается зона неоднородного магнитного поля, например, если гидратированный ион соли, введенной в воду, имеет ферромагнитную природу. Усиления эффектов от электромагнитной обработки может быть достигнуто за счет введения в состав вяжущих заполнителей и тонкомолотой активной минеральной добавки, содержащих высокое количество оксидов железа, являющихся источниками дополнительных центров с высокой магнитной восприимчивостью [256]. Оксиды железа могут нарав-

не с кремнеземом принимать участие в пуццолановой реакции. Они оказывают существенное влияние на силу водородной связи $Si-O$ с молекулами воды и упрочняют структуру камня, формируя в ней фазы внедрения. Под влиянием внешнего магнитного поля происходит поляризация электронных облаков молекул воды, поэтому изменяется энергия ближней и дальней гидратации [173]. Магнитное поле вызывает асимметрию гидратных оболочек ионов воды в смеси, создавая более благоприятные условия для образования ионных ассоциаций, которые становятся центрами кристаллизации. Ферромагнитные оксиды железа, входящие в состав кристаллических частиц, могут проявлять стрикционный эффект, приводящий к дроблению зародыша, в результате которого увеличивается количество центров кристаллизации и соответственно растет скорость гидратации клинкерных минералов [256]. В результате твердения материал приобретает мелкозернистую структуру.

Таким образом, каждая из рассмотренных гипотез объясняет различные аспекты действия магнитного поля на водные системы, отличающиеся своим ионным составом. Некоторые закономерности структурообразования, связанные с возникновением центров кристаллизации, при применении магнитоактивированных растворов электролитов для затворения бетонной смеси можно объяснить с помощью ионной гипотезы. В то время, как использование в качестве затворителя цемента суспензий органических добавок, подвергнутых предварительной магнитной обработке, а также присутствие большого количества коллоидных частиц в системе «цемент – вода» сразу после затворения требует тщательного изучения влияния магнитного поля на дисперсные системы.

1.4.2. Воздействие магнитного поля на дисперсные системы

Вода характеризуется множеством неравновесных (метастабильных) состояний [173, 248], различающихся по структуре, переходы между которыми осуществляются при действии слабых внешних воздействий (магнитное поле,

температура) и сопровождаются изменением параметров колебаний молекул. Данные изменения можно интерпретировать как образование и распад метастабильных динамических структур. Такие структуры являются неравновесными и характеризуются большей энергией (возбужденные состояния), распад которых должен сопровождаться излучением квантов диссипации

$$h\nu \ll kT, \quad (1.4.2.1)$$

где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, ν – функция частоты электромагнитного излучения, T – абсолютная температура. Минимальный квант энергии определяется частотой колебаний. Величина этого минимального кванта энергии определяется как $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ кг·м²/сек. Излучение квантов из-за кооперативности процесса может иметь резонансный характер.

Р. Рой [205] отмечает еще одно чрезвычайно важное свойство воды. В воде имеет место эпитаксия – передача структурной информации с поверхности одного вещества (обычно кристалла) другому (обычно, но не всегда жидкости). Огромное значение эпитаксии воды связано с тем, что задавая специфическую структуру в качестве подложки (обычно твердой), можно заставить всю жидкость осаждаться или кристаллизоваться в заранее заданной структуре или морфологии.

Благодаря эпитаксиальным эффектам коллоиды – двухфазная система, обычно состоящая из мелкодисперсного твердого вещества (приблизительно от 100 до 1000 нм), диспергированного в жидкости – способны оказывать влияние на морфологию льда при кристаллизации. Очевидно, что они способны также играть роль «подложки» при образовании твердой фазы цементного камня.

А.В. Мананков [257] описывает голографическую модель вещественных объектов, согласно которой последние являются результатом автоинтерференции локализованного электромагнитного поля, устойчивость которого имеет динамическую природу. В пределах любого объекта кооперативная структура (связь между частицами) носит резонансный характер. Кристаллическая решетка и микроструктура в голографической модели определяется обменными процессами, обусловленными не только электрическими, но и магнитными свойствами, а также

механическими колебаниями. Соответственно, структура может отвечать трем типам когерентности: электрической, магнитной и механической.

Поскольку воздействие на структуру композита носит резонансный характер, а механизм воздействия сторонних полей во многом определяется их частотным спектром и степенью когерентности, то имеется возможность при помощи внешних полей управлять свойствами наноматериалов.

Можно выделить два класса взаимодействий [там же, с. 130]:

- 1) В спектрах внутреннего и стороннего полей есть совпадающие или близкие частоты;
- 2) Внешние поля меняют параметры внутреннего поля таким образом, что изменение собственного спектра матрицы возбуждает перестройку необратимого характера.

Водная среда представляет собой иерархически организованный жидкий кристалл [187, 258]. Изменение одного из элементов под внешним воздействием обеспечивает высокую чувствительность информационной системы воды. Если перекодирование, то есть переход к другому взаимному расположению элементов оказывается энергетически выгодным, то в новом состоянии отражается кодирующее действие [258]. Кодирование могут осуществлять как внешние поля, так и другие вещества [259, 260].

Активирование дисперсии «цемент-вода» целесообразно проводить путем воздействия на воду, как наиболее структурно-чувствительный компонент системы [261]. К слабым внешним полевым воздействиям можно отнести любые физические воздействия с энергией, ниже или сравнимой с энергией теплового движения.

Саркисов с соавторами связывают действие магнитного поля на коллоидную систему «цемент-вода» с резонансными процессами и энергоинформационными взаимодействиями [261-263].

Низкоэнергетические поля [261] отличаются способностью «не подавлять» собственные энергетические потоки в системе, а перераспределять их между взаимодействующими частицами в сторону выравнивания градиентов тепломас-

сопереноса за счет интенсификации процессов тепломассообмена между ними. При этом поведение частиц становится самосогласованным, движение их носит кооперативный характер, возникает ритмичность процессов, система переходит в самоорганизованное состояние» [261].

Процесс твердения представляет собой последовательную замену одной структуры другой, более организованной, при этом структура-предшественник разрушается [263]. Следовательно, возникновение новой структуры (самоорганизация) сопровождается понижением симметрии системы. Образовавшаяся в цементно-водной суспензии новая фаза оказывает влияние на окружающую среду, в первую очередь, на воду. Вода в изменившихся условиях становится равновесной к новой фазе, но может оказаться неравновесной к какой-либо другой фазе, становясь источником нового цикла фазообразования. Продвижение фронта гидратации вглубь цементной частицы способствует появлению на новых активных поверхностных центров, взаимодействие которых с коллоидной системой «цемент-вода» вновь способствует нарушению равновесия между отдельными фазами. Процесс растворения и гидратации таким образом приобретает автокаталитический характер. Идея информационного кодирования [263-265] заключается в том, что активные центры, выходя на поверхность частицы, становятся источником электромагнитных колебаний строго определенной частоты. При этом центр, генерирующий волны с максимальной частотой, способен подавлять остальные сигналы. Следовательно, в вяжущей системе в ранние сроки твердения, когда структура только начинает формироваться, возможен селективный отбор тех активных центров и управляющих сигналов, обеспечивающих воспроизведение себе подобных.

Активный центр (некая локализация, сгусток избыточной энергии), структура которого сильно нарушена, например, вследствие отрыва многозарядного иона, излучает сильный сигнал, который окружающие молекулы воды стремятся компенсировать (погасить, поглотить). При этом происходит достаточно глубокая перестройка взаимного расположения молекул воды, которая транслируется вглубь раствора, либо постепенно затухая, либо достигая поверхности другой

частицы. Происходящая перестройка молекул воды приводит к перераспределению энергии. Какое-то время энергия «удерживается» в виде потенциальной энергии в надмолекулярной структуре воды, а затем излучается в виде квантов, которые способствуют «выбиванию» другого многозарядного иона. Ионы взаимодействуют друг с другом, образуя молекулы, ионные комплексы и т.п. При этом симметрия понижается, поскольку ион, имеет возможность двигаться в любом направлении, а в связанном состоянии (в молекуле или комплексе) движения его уже ограничены внутримолекулярными связями. Объединение нескольких молекул и возникновение трехмерного зародыша еще больше понижает симметрию, поскольку к внутримолекулярным ограничениям добавляются новые ограничения, вызванные межмолекулярными взаимодействиями. Чем «кристалличнее» новая фаза, тем меньше возможностей у ее частиц (ионов, молекул) для свободы передвижений.

Система воспроизводит «себе подобные» структуры по следующим причинам. Во-первых [243], вода оказывается возмущенной оторвавшимся ионом ровно настолько, чтобы передать по цепочке количество энергии, необходимое для «извлечения» из ближайшей частицы следующего иона. Ионы, обладающие большей плотностью заряда, легче выходят в раствор, и фронт гидратации постепенно перемещается внутрь частицы, поверхность которой сначала разрыхляется, а затем и разрушается. Во-вторых, образовавшиеся зародыши новой фазы излучают колебания определенной частоты, и чем больше ограничений накладывается на их движение, тем сложнее колебания молекулярного комплекса [248]. Эти колебания определенным образом перестраивают, изгибают межмолекулярные связи воды, после чего через промежуток времени происходит релаксация, приводящая к наступлению равновесия с остальной частью раствора и сопровождаемая излучением квантов энергии. В стесненных условиях, имеющих место в цементно-водной системе, эта энергия не рассеивается в растворе, а, поглощаясь твердой частицей, тратится на «выбивание» с поверхности последней очередного иона. Вода таким образом является передающей средой и определяет направленность процессов образования новых зародышей кристаллов.

Внешнее электрическое или магнитное поле может способствовать усилению или подавлению управляющих сигналов [261]. Ю.С. Саркисов с соавторами установили, что исследования структуры цементных композиций при помощи методов РФА и ДТГА не выявили принципиальных различий в образцах, приготовленных на воде затворения, прошедшей электромагнитную обработку, и контрольных образцах на водопроводной воде. В то же время физико-механические показатели композиций существенно различаются. Такое различие в свойствах можно объяснить только структурными различиями.

В.И. Классен, изучая применение магнитного поля в системе водоподготовки, обобщил полученные результаты: «Все исследователи отмечают, что результатами магнитной обработки являются: бóльшая скорость образования кристаллов, меньшие их размеры и большее количество по сравнению с этими показателями при кристаллизации в обычных условиях» (стр. 60 в [114]).

Коллектив авторов [119] определяет гидратацию как диффузный процесс, лимитируемый диффузией воды внутрь цементной частицы. Для ускорения этого процесса можно либо изменить свойства и величину поверхности за счет домола цемента, либо изменить свойства жидкости затворения. Они предлагают второй путь, реализуемый посредством гидродинамической и магнитной активации, осуществляемой предварительным пропусканием раствора с оптимальной скоростью через магнитное поле с последующим введением активированной жидкости в систему. При пропускании выбран ламинарный режим течения жидкости. Авторами была предпринята попытка применить совместно механическую активацию в роторном аппарате и омагничивание воды затворения, однако, обнаружив нелинейный (полиэкстремальный) характер зависимости свойств цементных композитов от режимов активации, они отказались от дальнейших исследований в этом направлении. Теоретическое обоснование активирующего воздействия, предложенное Н.П. Горленко с соавторами [266], основано на утверждении, что систему вне состояния равновесия можно рассматривать как совокупность подсистем в состоянии равновесия. Например, движение жидкости (система) по трубе сопровождается образованием пристеночного слоя (одна подсистема), отличающегося

по своим свойствам от жидкости в объеме (другая подсистема). Появление таких подсистем приводит к нарушению сплошности в жидкой среде и появлению разрывов в структуре воды. В результате образуется большее количество кластеров меньших размеров.

Таким образом, даже слабые магнитные поля способны усиливать взаимодействия между коллоидными частицами, в большом количестве образующимися в системе «цемент – вода» после затворения. Вода является средой, транслирующей колебания возникающих центров нуклеации, способствует образованию кристаллогидратов определенного состава. С помощью внешнего магнитного поля можно воздействовать на структуру водородных связей, а, следовательно, и сигналы, поступающие от наноразмерных частиц твердой фазы, и тем самым управлять процессами кристаллизации в цементной матрице.

1.4.3. Способы магнитной активации жидкости

Методики и аппаратура для активации воды затворения бетонных смесей электрическими и магнитными полями, предлагаемые в работах [107, 267, 268], обеспечивают увеличение подвижности бетонных смесей и возможность получать необходимую удобоукладываемость без применения химических реагентов. Можно считать установленным [268], что затворение бетонных смесей магнитоактивированной водой ускоряет процессы растворения и гидратации клинкерных минералов в ранние сроки твердения, способствует образованию более мелких кристалликов, обуславливающих повышенную плотность, морозостойкость, химическую стойкость бетонных изделий. Так, осадка конуса у бетонной смеси на активированной воде составляла увеличивается в 2 раза по сравнению с бетонной смесью на не активированной воде. Причем для затворения смесей требуется активированной воды на 15-25% меньше, чем обычной.

В.И. Классен [245] сделал вывод, что на результаты магнитной обработки оказывают преимущественное влияние характеристики магнитного поля (важ-

нейшей из которых является его напряженность), скорость потока жидкости через магнитное поле и состав водной системы. На рисунке 1.4.3.1 представлена зависимость числа и размера кристаллов солей жесткости, образующихся в воде под действием магнитного поля, от напряженности поля по данным [269].

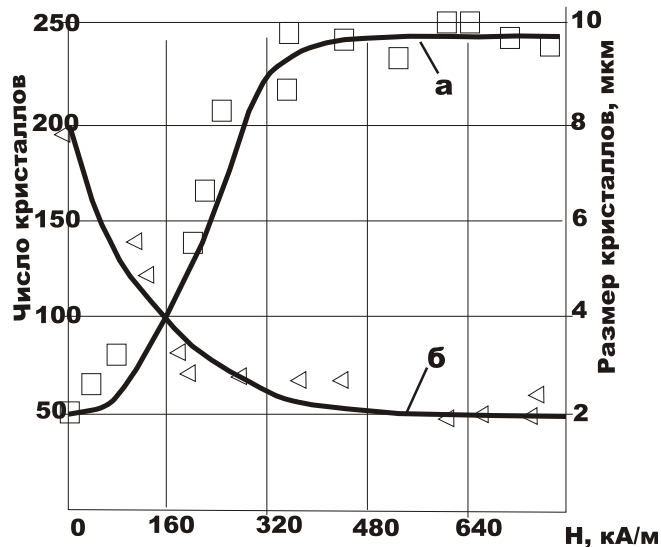


Рисунок 1.4.3.1 – Зависимость числа и размеров кристаллов солей жесткости от напряженности магнитного поля при скорости движения жидкости 0,1 м/сек.

В работе [232] исследовано влияние напряженности магнитного поля на прочность цементного камня, результаты представлены в виде кривых прироста прочности, полученных при различных скоростях движения потока жидкости в магнитном поле (см. рисунок 1.4.3.2).

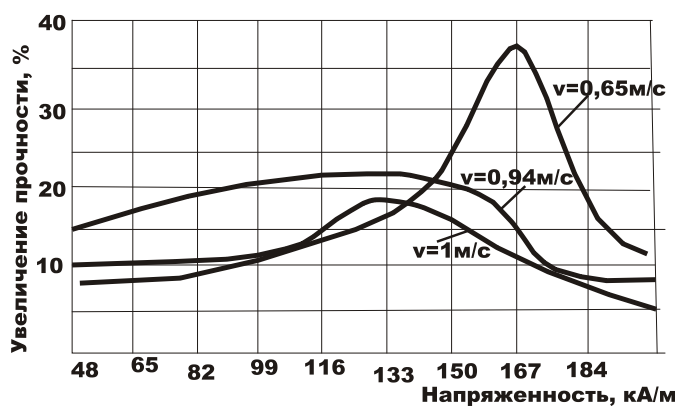


Рисунок 1.4.3.2 – Повышение прочности цементного камня при различных режимах магнитной обработки и различной скорости потока воды, предназначенной для затворения цемента

Согласно представленным на рисунке 1.4.3.2 данным, наибольший прирост прочности цементного камня имеет место при напряженности магнитного поля от 120 до 170 кА/м при любых скоростях движения потока жидкости. Следовательно, при организации магнитной обработки выбирать магниты, обеспечивающие напряженность магнитного поля в данных пределах.

В.И. Классен считал обязательным наличие градиента напряженности магнитного поля [245]. Наиболее простое техническое решение для получения омагниченной воды заключается в пропускании обрабатываемой воды через ферромагнитную трубу, на внешней поверхности которой установлены кольцевые постоянные магниты [270]. При этом эффективность магнитной обработки повышается для потока жидкости с любыми скоростями движения и любыми физико-химическими свойствами.

Большинство аппаратов для омагничивания воды используют постоянные магниты и движущуюся жидкость, причем характер движения жидкости может быть различным. Так, в работах [244, 255] используется проточной аппарат, в котором вода движется ламинарно с оптимальной скоростью. Авторы [271] предложили способ магнитной обработки, при котором воздействию подвергают поток воды, движущейся со скоростью не менее 20 см/с и пересекающий четыре участка, характеризующихся различной напряженностью магнитного поля. На первом и четвертом участках магнитное поле является однородным, на втором участке его напряженность уменьшается по абсолютной величине до нуля, на третьем участке напряженность увеличивается по абсолютной величине. Направление вектора напряженности на первом и втором участках одно, на третьем и четвертом участках изменено на противоположное, а длины первого и четвертого участков равны или больше длин второго и третьего участков. Комбинация из четырех участков может последовательно повторяться несколько раз.

Имеются технические решения, основанные на совместном применении магнитного и акустического полей. Например, авторы [272] для воздействия на воду используют параллельное или последовательное электромагнитное или магнитное поле и продольные электромагнитные волны, акустические волны доульт-

развуковой и ультразвуковой частоты, возникающие при гидродинамической кавитации в условиях турбулентного движения масс воды или растворов.

Известен также способ обработки жидкости [273], предусматривающий поочередное воздействие ультразвуковым и магнитным полем с частотой переключения от 10 до 160 Гц. При этом интенсивность ультразвукового поля устанавливается ниже порога кавитации, при частоте ультразвуковых колебаний, равной частоте акустической релаксации жидкости, а индукцию магнитного поля устанавливают в пределах от 30 до 50 мТл.

Поочередное переключение ультразвукового и магнитного поля, воздействующих на жидкость, обеспечивает, с одной стороны, возбуждение в ней упругих колебаний, создавая так называемый «ультразвуковой ветер», вызывающий перемещение среды и образование акустических потоков различного характера, а с другой стороны, создаются условия для магнитогидродинамических процессов, играющих важнейшую роль в молекулярно-структурных преобразованиях водных сред.

Для усиления молекулярно-структурных преобразований в работе [273] использована акустическая релаксация (внутренние процессы восстановления термодинамического равновесия среды, нарушаемого сжатиями и разрежениями среды в ультразвуковой волне), при которой звуковая энергия расходуется на возбуждение соответственно колебательных и вращательных степеней свободы молекул воды.

Приведенные выше примеры свидетельствуют, что эффект магнитной обработки усиливается в том случае, если имеют место либо достаточно интенсивные флуктуации магнитного поля, либо турбулентность потока.

Воздействие магнитного поля на воду отражается на таких ее физико-химических свойствах как вязкость, удельное сопротивление, поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость [107, 262, 274, 275]. Поскольку в результате магнитной обработки химический состав воды не меняется, то, очевидно, меняется ее структура. Вода является диамагнетиком, следовательно, снятие магнитного поля возвращает ее в исходное состояние. Однако изменения свойств

омагниченной воды сохраняются в течение продолжительного времени – до 16-17 часов [107, 117], что позволяет использовать ее в производстве бетонных изделий.

Таким образом, анализ научных публикаций показал, что омагниченная вода, сохраняя свои свойства несколько часов, улучшает удобоукладываемость бетонной смеси, повышает прочность бетона и улучшает его структуру. Наибольший эффект магнитная обработка показывает в сочетании с механической (акустической) обработкой.

1.4.4. Принципы механической активации воды и водных растворов

Механическая активация жидкости, основана на явлении кавитации [276, 277]. Различают гидродинамическую кавитацию, возникающую за счет местного понижения давления в потоке жидкости при обтекании твердого тела, и акустическую кавитацию, возникающую при прохождении через жидкость акустических колебаний [278]. Общая картина образования кавитационного пузырька представляется в следующем виде. В фазе разрежения акустической волны в жидкости образуется разрыв в виде полости, которая заполняется насыщенным паром данной жидкости. В фазе сжатия под действием повышенного давления и сил поверхностного натяжения полость захлопывается, а пар конденсируется на границе раздела фаз. Через стены полости в нее диффундирует растворенный в жидкости газ, который затем подвергается сильному адиабатическому сжатию.

В момент схлопывания, давление и температура газа достигают значительных величин (по некоторым данным до 100 Мпа и 10000 °С, соответственно). После схлопывания полости в окружающей жидкости распространяется сферическая ударная волна, быстро затухающая в пространстве.

В жидкости, вследствие броуновского движения, имеют место флуктуации внутренней структуры – области пространства с молекулами низкой энергии и молекулами высокой энергии. В областях с молекулами высокой энергии, которые называют областями повышенной микро-температуры, звуковые волны могут

обеспечить значения напряжений, достаточных для разрыва сплошности жидкости [277]. В большинстве исследований кавитации, особенно теоретических, рассматривают поведение единичного пузырька. В реальных условиях необходим целый комплекс мер, чтобы добиться существования одиночного пузырька. Даже при давлении, не намного превышающем порог кавитации, сразу появляется множество кавитационных пузырьков, занимающих определенную часть пространства, которую называют кавитационной областью [279]. При импульсных растягивающих напряжениях в жидкости зародыши кавитации начинают расти, образуя кавитационный кластер, форма и длина которого определяются начальным спектром размеров кавитационных зародышей, характером прикладываемого напряжения и граничными условиями. Все зародыши достигают максимального размера одновременно, и среда может считаться практически монодисперсной, содержащей пузырьки только одного размера [280].

В развитой кавитационной области количество кавитационных пузырьков превышает количество зародышей примерно в 10^5 раз. Это объясняется тем, что процесс возникновения кавитационных пузырьков является цепной реакцией [281]. Кавитация, возникшая на единичном зародыше, за время в несколько десятков периодов ультразвуковых колебаний развивается в стабильную область, состоящую из множества кавитационных пузырьков.

При захлопывании кавитационный пузырек может терять устойчивость и распадаться на части, а так как давление и температура в этот момент в пузырьке максимальны, то давление и температура парогазовой смеси в образовавшихся «осколках» тоже повышены. В фазе растяжения они легко расширяются и становятся новыми зародышами кавитации, менее прочными, чем постоянно имеющиеся в жидкости. Кавитационные полости, возникшие на этих зародышах, порождают новые. Внутри кавитационной области идет непрерывный процесс размножения и коагуляции кавитационных пузырьков, причем кавитационный порог несколько уменьшается, так как в установившемся режиме роль кавитационных зародышей начинают выполнять равновесные пузырьки, объем и газосодержание у которых больше, чем у зародышей [279].

В настоящее время нет удовлетворительной модели кавитационной области, адекватно описывающей ее поведение и поведение принадлежащего к ней отдельного кавитационного пузырька. Поведение кавитационной области зависит от многих явлений и факторов: размножение и коагуляция (коалесценция) пузырьков; их взаимодействие; изменение характера пульсаций пузырька за счет ударных волн и звукового излучения соседних пузырьков; изменение средних акустических свойств среды; микропотоки внутри кавитационной области и на границе пузырька; распределение зародышей кавитации; газосодержание и т.д.

Различают четыре типа сжатия, потери устойчивости и схлопывания пузырьков в ультразвуковом поле вблизи твердой поверхности. При первом типе схлопывания кумулятивные струи не наблюдаются. При втором и третьем типах схлопывания динамический импульс образуется как результат действия волн давления, распространяющихся от прилегающей к поверхности части пузырька, так и действия кумулятивной струи, образующейся при слиянии двух кольцевых струй. При четвертом типе схлопывания динамическое воздействие на твердую стенку оказывает волна давления, распространяющаяся от пузырька, отделенного от поверхности кольцевыми струями. При слиянии этих струй часто возникает кумулятивная струя от твердой поверхности сквозь кавитационный пузырек, что приводит к снижению динамического импульса. С увеличением вязкости жидкости кумулятивные струйки ослабевают.

Таким образом, кавитационная область представляет собой своеобразный трансформатор мощности, в котором сравнительно медленно накапливаемая энергия освобождается в течение очень короткого времени, в результате чего мгновенная мощность во много раз превосходит среднюю, вводимую излучателем в кавитационную область [280].

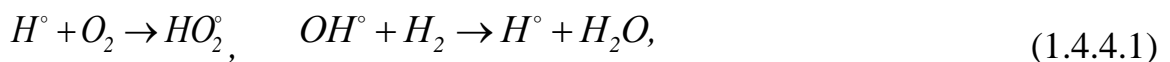
На развитие и интенсивность кавитации большое влияние оказывают внешние условия и свойства жидкости. При кавитации в дегазированной жидкости в кавитационные пузырьки поступает меньшее количества воздуха, чем в отстоявшаяся, что приводит к уменьшению демпфирующего эффекта парогазовой смеси в пузырьке при его смыкании и возрастании давления в ударной волне. Дегазация

жидкости приводит к уменьшению области кавитации с одновременным увеличением интенсивности ударной волны, создаваемой кавитационными пузырьками [281]. При повышении температуры давление внутри пузырька, определенное давлением пара и газа, увеличивается, и ударная волна ослабляется, но это также приводит к росту кавитационной области.

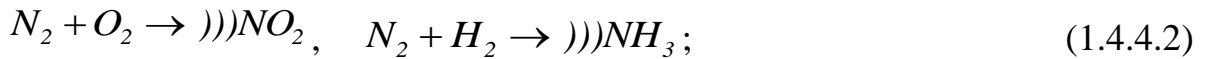
Из теоретических предпосылок следует, что увеличение гидростатического давления приводит к уменьшению времени захлопывания пузырька и увеличению интенсивности ударных волн. Эксперименты, проведенные по исследованию кавитационной эрозии, сонолюминесценции и измерению амплитуды давления в момент захлопывания кавитационного пузырька, показывают, что увеличение гидростатического давления приводит к заметному увеличению этих явлений, а затем некоторому уменьшению с выраженным оптимумом. Все эти зависимости получили многочисленное экспериментальное подтверждение в различных исследованиях [281].

Модель физико-химических процессов, происходящих в кавитационном пузырьке и прилегающем к нему объеме жидкости, представляют в следующем виде [277]. В кавитационную полость могут проникать пары воды, растворенные газы, а также вещества с высокой упругостью пара и не могут проникать ионы или молекулы нелетучих растворенных веществ. Выделяющейся в процессе схлопывания пузырька энергии достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации молекул воды, газов и веществ с высокой упругостью пара внутри кавитационной полости. На этой стадии любой из присутствующих газов является активным компонентом, участвуя в передаче энергии возбуждения, перезарядке и других процессах. Действие звукового поля на вещества, проникающие в полость, является непосредственным, прямым, причем действие активных газов O_2 , H_2 и N_2 в кавитационной полости двойственное:

✓ во-первых, O_2 и H_2 участвуют в реакциях трансформирования радикалов:



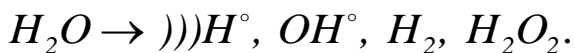
а N_2 – в газовых звукохимических реакциях, конечным результатом которых является фиксация азота:



- ✓ во-вторых, химически активные газы, проникая в кавитационную полость, участвуют, так же как и благородные газы, в передаче энергии электронного возбуждения молекулам воды, а также в процессе перезарядки. Здесь символом))) обозначено химическое действие звука.

При схлопывании кавитационного пузырька в раствор переходят радикалы H° , OH° , ионы и электроны малой энергии, образовавшиеся в газовой фазе при расщеплении молекулы H_2O и веществ с высокой упругостью пара, продукты их взаимодействия и частичных рекомбинаций, а также метастабильные возбужденные молекулы H_2O .

Суммарную схему кавитационного расщепления молекул воды представляют в следующем виде [278]:



Возникающие в системе активные частицы после перехода в раствор сольватируются и реагируют с растворенными веществами. На этой стадии, когда осуществляются косвенные действия акустических колебаний, на ход процесса могут оказывать влияние практически только химически активные газы – O_2 и H_2 .

Гидродинамические и теплофизические эффекты кавитационной технологии [106] способствуют механотермолизу структуры воды с появлением свободных водородных связей, диспергации и гомогенизации с образованием устойчивых эмульсий, суспензий и смесей и широко применяются для усовершенствования и интенсификации технологических процессов в различных отраслях производства, в том числе в производстве нанодобавок в бетоны. Механическая активация воды затворения способствует дополнительному образованию протонов, ускоряющих процессы гидратации и гидролиза цементных частиц.

Несмотря на то, что общая картина кавитации одинакова как при акустических колебаниях, так и при механическом воздействии, но технические решения в каждом из этих случаев могут различаться.

1.4.5. Устройства для механической активации жидкости

Устройства, используемые для осуществления механической активации воды и водных систем, можно разделить на ультразвуковые диспергаторы, гидродинамические сирены, роторно-пульсационные аппараты (РПА) и коллоидные мельницы. Основным отличием гидродинамических сирен является совмещение ротора и статора в одном устройстве. Два последних класса различаются, главным образом, размерами.

В основе гидродинамической активации лежит принцип дискретно-импульсного ввода энергии (ДИВЭ) [282-284].

Главная идея ДИВЭ состоит в том, чтобы предварительно стационарно введенную и произвольным образом распределенную в рабочем объеме энергию аккумулировать (сконцентрировать) в локально разобщенных дискретных точках системы и в дальнейшем импульсно реализовать для достижения необходимых физических эффектов. В качестве рабочих систем, где эффективно использование принципа ДИВЭ, выбираются, как правило, двухфазные, паро(газо)-жидкостные гетерогенные системы с несколькими компонентами [285]. Например, жидкая фаза такой системы представляет собой эмульсию типа вода-масло.

Локальная и дискретная концентрация энергии при использовании принципа ДИВЭ возможна при наличии в рабочей системе существенных градиентов термодинамических и гидродинамических параметров [284]: температуры, давления, скорости, плотности и др. Это необходимое условие реализации принципа. Достаточным условием является наличие рабочих элементов (или рабочих органов) принципа ДИВЭ, т.е. таких образований в гетерогенной системе, которые

могут выполнять роль микроаккумуляторов, а затем микрогенераторов или микротрансформаторов энергии.

Механохимические активаторы применяются, практически, во всех отраслях промышленности, в том числе – в производстве бетона. Так, механоактивация воды затворения с добавкой нитратнитритно-щелочной воды, производимая в механохимическом активаторе при 1100 об/мин в течение 1 мин, приводит к снижению расхода портландцемента и увеличению прочности при сжатии и при растяжении [286].

В работе [287] предложен способ приготовления и укладки строительных растворов, при котором раствор готовят на активированной воде и укладывают на предварительно смоченную активированной водой поверхность. Активация происходит в результате воздействия на воду звуковых колебаний в диапазоне частот 100-140 кГц при мощности излучателя 9-27 в течение 3-4 ч.

Роторно-пульсационные аппараты обязательно имеют в своем составе патрубки для загрузки и выгрузки обрабатываемой среды, рабочую камеру, стенки которой, как правило, являются статором (статической частью), а внутри камеры помещается вращающийся ротор [288]. Отличаются РПА конкретным исполнением (формой, устройством) ротора и статора, а также дополнительными устройствами – составными частями аппарата [289, 290].

Например, диспергатор [291] имеет насос, установленный на одном валу с ротором, акустический рефлектор и гидроциклон.

Способ акустической обработки жидкотекучих сред [292] предусматривает высокочастотное воздействие на жидкую среду бесканальным дискообразным ободом ротора, совершающим веерообразные колебания. В устройстве периферийная часть ротора выполнена в виде бесканального дискообразного обода, кроме того, бесканальный обод ротора выполнен волнообразно. Это позволяет повысить эффективность обработки различных по природе жидкотекучих сред, сократить время обработки, повысить качество обработанной среды.

Роторно-пульсационный аппарат [293] содержит корпус, имеющий впускной и выпускной патрубки. Внутри корпуса установлены роторные и статорные

диски с зубчатыми элементами, размещенными по чередующимся концентрическим окружностям (см. рисунок 1.9.1,а). Суммарное количество роторных и статорных дисков может быть нечетным, предпочтительно не менее пяти. Зубчатые элементы одной или нескольких концентрических окружностей роторного или статорного дисков смещены на величину, обеспечивающую перекрытие сквозных сечений между зубчатыми элементами соседней пары концентрических окружностей роторного и статорного дисков при открытом положении сквозного сечения любой другой соседней пары.

Расположение зубчатых элементов дисков ротора и статора показано на рисунке 1.9.1, б.

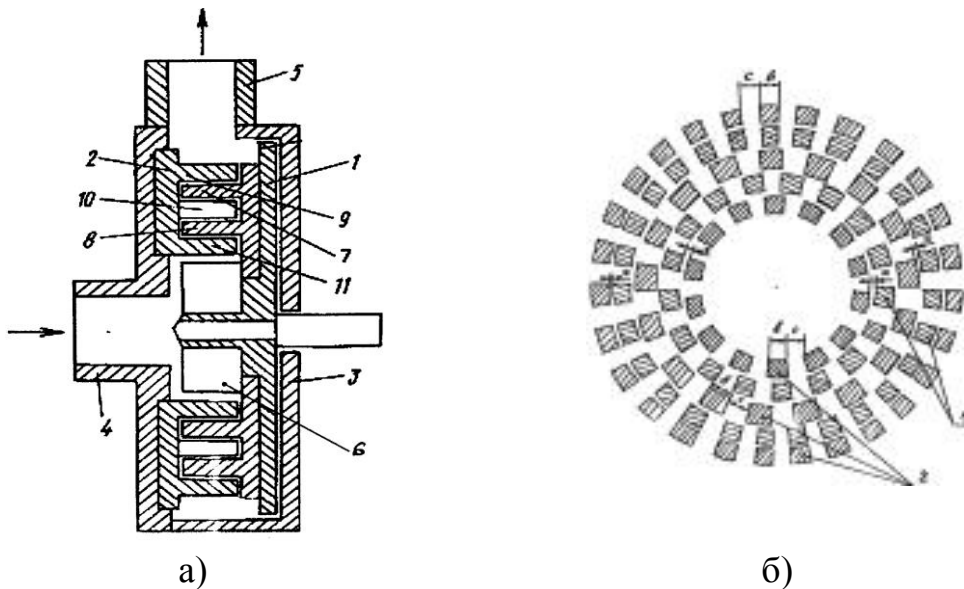


Рисунок 1.9.1– Роторно-пульсационный аппарат: а-вид сбоку; б-вид сверху. Цифрами обозначены 1-корпус; 2-входной патрубок; 3-выходной патрубок; 4-статор; 5- коаксиальные цилиндры; 6- проточные каналы; 7-вал; 8-ротор; 9- коаксиальные цилиндры; 10- проточные каналы; 11- безканальный дискообразный обод

Устройство для растворения, эмульгирования и диспергирования жидкотекучих сред [294] решает задачу повышения эффективности процессов растворения, эмульгирования и диспергирования жидкотекучих сред в условиях отсутствия одного из главных конструктивных элементов, а именно статора. Обрабатываемой жидкотекучей среде придаются высокие скорости движения с гидродинамическим ударом об элементы конструкции ротора весьма сложных траекторий

непрерывного принудительного турбулентного и турбулентно вихревого движения. В жидкотекучей обрабатываемой среде при этом создаются значительные градиенты скорости в различных направлениях, частицы ее сталкиваются, соударяются между собой и с элементами конструкции ротора, а также подвергаются многократному кавитационному воздействию при прохождении обрабатываемой среды по каналам и резонаторам ротора.

Ротор может иметь коническую форму с возможностью возвратно-поступательного движения [295], либо более сложную конструкцию нескольких роторов в одном аппарате с десятью зонами кавитации [296].

Производительность и эффективность процесса активации жидкости может быть повышена при совместном воздействии на нее продольными электромагнитными волнами и акустическими волнами доультразвуковой и ультразвуковой частот, возникающими при гидродинамической кавитации в условиях турбулентного движения масс воды или растворов [297].

Наиболее распространенным устройством для механической активации жидкости являются роторно-пульсационные аппараты, работающие в кавитационном режиме. Для усиления эффекта активации РПА дополняются устройствами, излучающими акустические волны.

1.5. Выводы по первой главе

1. Найдено, что улучшение свойств мелкозернистых бетонов может быть осуществлено двумя путями: введением химических добавок-модификаторов и внешними физическими воздействиями на бетонную смесь или ее компоненты на любой стадии твердения. Для улучшения управления процессами твердения цементных систем целесообразно объединить несколько типов активационных воздействий на цементную систему бетона.

2. Установлено, что направленное воздействие на свойства бетонов может быть осуществлено как за счет применения модифицирующих добавок: хлорида кальция, тиосульфата натрия, суперпластификатора С-3, карбоксиметилцеллюло-

зы в натриевой форме, поливинилацетатной дисперсии и натриевого жидкого стекла, так и за счет жидкофазной активации воды затворения мелкозернистых бетонов.

3. Установлено, что возможность активации воды и водных систем (растворов, суспензий, дисперсий), применяемых для затворения бетонных смесей, основана на особом строении молекул воды, на их способности образовывать надмолекулярные структуры. При активации происходит перестройка надмолекулярной структуры воды, связанная с изменением степени ее диссоциации, в результате чего степень гидратации и гидролиза клинкера повышается. Сохранение активированного состояния в течение нескольких часов позволяет использовать активированную воду в технологическом цикле производства бетонов.

4. Найдено, что закономерности структурообразования, связанные с возникновением центров кристаллизации, при применении магнитоактивированных растворов электролитов для затворения бетонной смеси можно объяснить с помощью ионной гипотезы механизма действия магнитного поля на водные системы. Наибольший эффект магнитная обработка показывает в сочетании с механической обработкой. Механическая активация воды затворения способствует дополнительному образованию протонов, ускоряющих процессы гидратации и гидролиза цементных частиц. В основе гидродинамической активации лежит принцип дискретно-импульсного ввода энергии.

5. Определены наиболее распространенные устройства механической активации жидкости. Это роторно-пульсационные аппараты, работающие в кавитационном режиме. Для усиления эффекта активации РПА дополняются устройствами, излучающими акустические волны.

Обобщив результаты проведенного анализа в качестве научной гипотезы принимается следующее положение:

В результате комплексной механомагнитной активации жидких компонентов бетонной смеси образуются нано- и микроразмерные образования, являющиеся центрами кристаллизации цементной матрицы и приводящие к направленному изменению свойств добавок, бетонной смеси и мелкозернистого бетона.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Для исследований влияния механомагнитной активации (ММА) на физико-химические свойства водных систем использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709), водопроводную воду (ГОСТ 2874), водные растворы электролитов, водные растворы и суспензии органических добавок и водные растворы силиката натрия.

Исследования проводили на базе лаборатории химии и технологии нелинейных процессов ИХР РАН с использованием роторно-пульсационных аппаратов, которые хорошо зарекомендовали себя при получении крахмальных загусток вследствие механокатализируемого окисления крахмала в гидрогеле [298, 299]. Для обработки растворов силиката натрия была разработана коллоидная мельница [300].

2.1. Описание лабораторных установок и аппаратов, применяемых в экспериментах

Для проведения исследований влияния жидкофазной активации на свойства водных систем были задействованы три различных аппарата: конусный, роторно-импульсный и коллоидная мельница.

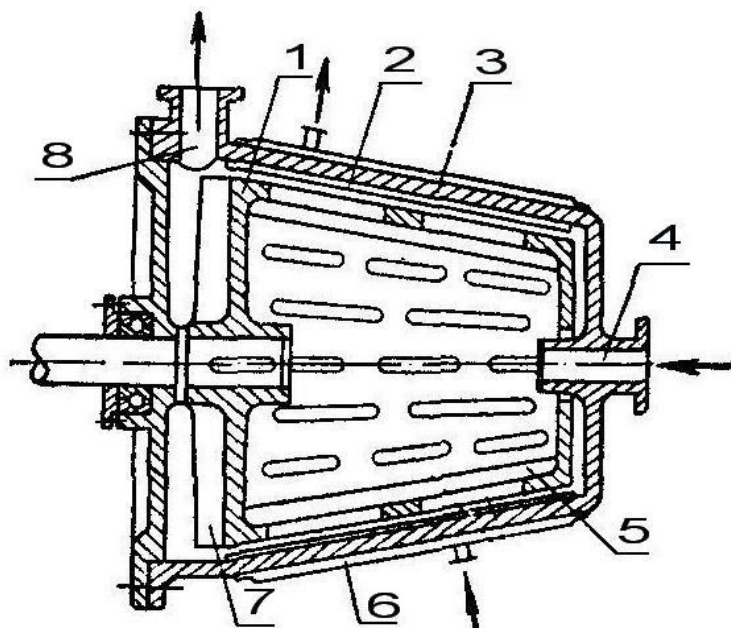


Схема коллоидно-кавитационного аппарата конусного типа (ККА) представлена на рисунке 2.1.1. ККА состоит из ротора 1, выполненного в виде усеченного конуса, на который нанесены канавки 5, статора 2 и корпуса 3, снабженного термостатической рубашкой 6. Обрабатываемая жидкость поступает через штуцер питания 4 в зазор между ротором и статором и движется благодаря насосному эффекту, усиленному наличием лопастей 7, расположенных на роторе. Вывод обработанного раствора происходит у основания конусообразного ротора через штуцер 8.

Рисунок 2.1.1 – Коллоидно-кавитационный аппарат: 1 – ротор, 2 – статор, 3 – корпус, 4 – штуцер питания (входной патрубков), 5 – канавки, 6 – рубашка, 7 – лопасти, 8 – штуцер (патрубков для вывода обработанной смеси)

По сравнению с остальными аппаратами он имеет повышенную скорость обработки – вал ротора вращается с частотой 6000 об/мин.

Роторно-импульсный аппарат А-1.00.000 ПС, предназначенный для диспергирования и эмульгирования гетерогенно-дисперсных сред за счет гидродинамического, акустического и кавитационного эффектов, имеет оригинальную конструкцию статора и ротора. Ротор 1 и статор 2 расположены соосно. Ротор представляет собой диск с Ш-образными коаксиально-радиальными элементами. Статор – такой же диск, как и ротор, но элементы расположены в виде перевернутого

Ш, как показано на рисунке 2.1.2. При такой конструкции обрабатываемая в аппарате жидкость при вращении ротора захватывается первым (внутренним) рядом ротора, проталкивается через отверстия первого коаксиального ряда статора и попадает в поле действия второго ряда ротора, подвергаясь сильной деформации, вследствие чего возникают кавитационные явления. Движение жидкости в аппарате осуществляется за счет насосного эффекта, усиливаемого с помощью дополнительных лопастей 4, расположенных во внутренней полости ротора.

Активацию водных растворов жидкого стекла проводили в кавитационной мельнице, представленной на рисунке 2.1.3.

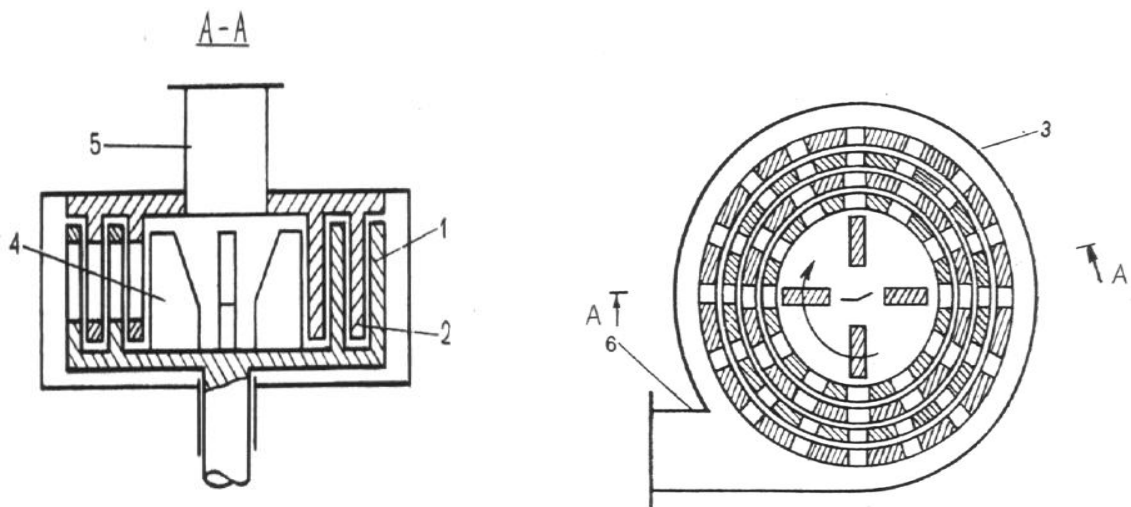


Рисунок 2.1.2 – Роторно-импульсный аппарат в продольном (А-А) и поперечном разрезах: 1- лопасти ротора, 2- статор, 3- корпус, 4- лопасти ротора, 5- выходное отверстие (для выгрузки жидкости)

Мельница содержит корпус 1, в котором на вертикальном полом валу 2 установлен нижний дисковый ротор 3. Нижний ротор выполнен в виде усеченного конуса с замкнутым боковым ограждением 4, внутри футерован резиной 5, кото-

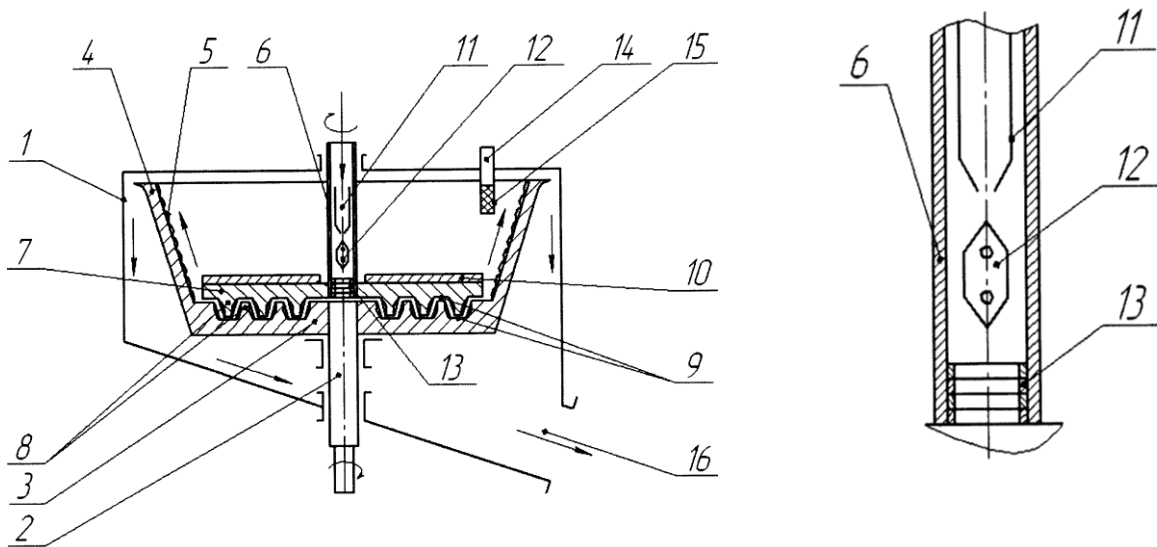


Рисунок 2.1.3 – Коллоидная мельница: 1-корпус; 2 и 6- нижняя и верхняя части вала; 3-нижний дисковый ротор; 4-боковое ограждение; 5-магнитная резина; 7- верхний ротор 8- кольцевые выступы 9-кольцевые впадины; 10-лопатки; 11- щелевидное сопло; 12-стальная пластина; 13-кольцевые магниты; 14-сильфон 15- фильтрующий элемент

рая обладает магнитными свойствами, а в вертикальном сечении имеет волнообразную форму. На полом вала 6, внутри ограждения нижнего ротора закреплен верхний ротор 7, имеющий форму диска. Оба диска имеют чередующиеся кольцевые выступы 8 и впадины 9. На плоской поверхности верхнего ротора установлены лопатки 10 прямоугольного профиля.

Оба ротора выполнены соосно с возможностью вращения в противоположные стороны. Внутри полого вала 6 размещено щелевидное сопло 11, напротив которого закреплена тонкая стальная пластина 12. Ниже стальной пластины внутри полого вала на уровне верхнего ротора установлены кольцевые магниты 13. Для отвода осветленной жидкости мельница снабжена также сильфоном 14, размещенным вне зоны измельчения, который оснащен фильтрующим элементом 15 с наноразмерным сечением каналов. Нижняя часть корпуса имеет патрубок 16 для вывода материала. Мельница работает следующим образом. Исходный материал в виде дисперсии поступает в полый вал 6 и далее в щелевидное сопло 11. Струя, истекающая из щелевидного сопла, попадает на заостренную с двух противополо-

ложных сторон тонкую стальную пластину 12. При натекании потока дисперсной среды на пластину, настроенную в резонанс, она излучает мощные ультразвуковые поля, порождающие кавитацию, приводящую к ультратонкому измельчению частиц твердой фазы. Далее дисперсная среда дополнительно проходит через кольцевые магниты 13. При этом жидкая дисперсионная среда подвергается воздействию магнитного поля, приводящему к разрушению ассоциатов молекул и изменению ее структуры и свойств. Затем материал поступает в центр роторов 3 и 7, вращающихся в противоположных направлениях с различной скоростью. Под действием центробежных сил, развиваемых. Вследствие вращения роторов, материал перемещается через узкий кольцевой зазор от центра к периферии, подвергаясь ударным воздействиям радиальных пазов и испытывая при этом высокие напряжения сдвига, ультразвуковые и кавитационные воздействия, за счет которых происходит дополнительное измельчение дисперсной фазы системы. После прохождения лабиринтного зазора, образованного чередующимися выступами и впадинами *и* дисковых роторов, дисперсная система попадает внутрь бокового ограждения 4, под воздействие установленных радиально на верхнем дисковом роторе 7 прямоугольных лопаток 10. Здесь дисперсная система подвергается дополнительному механическому ударно-импульсному нагружению, воздействию турбулентных касательных напряжений, порождаемых вихревым движением среды, и центробежных сил, доизмельчается, а затем отбрасывается на внутреннюю поверхность бокового ограждения 4, футерованную резиной 5, имеющей магнитные свойства. При этом дисперсионная жидкая среда еще раз подвергается воздействию магнитного поля. Затем дисперсная система попадает на внешнюю поверхность конической части ротора 3. Здесь частицы осаждаются, сползая под действием сил тяжести по внутренней поверхности корпуса и внешней поверхности ротора 3, и выгружаются через патрубок 16. Осветленная среда выводится через сильфон 14, снабженный фильтрующим элементом 15 с наноразмерным сечением каналов.

Магнитную обработку воды и водных растворов осуществляли с помощью стандартных аппаратов ВТИ–2 с напряженностью магнитного поля 140 кА/м. Ап-

параты, данного типа оснащены постоянным кольцевым магнитом, изготовленным из сплава «АЛНИ». Внутри кольцевых магнитов помещены сердечники из железа «армко», их диаметр определяет величину зазора и, следовательно, напряженность поля [114]. Проходное сечение – 25 мм. Схема представлена на рисунке 2.1.4.

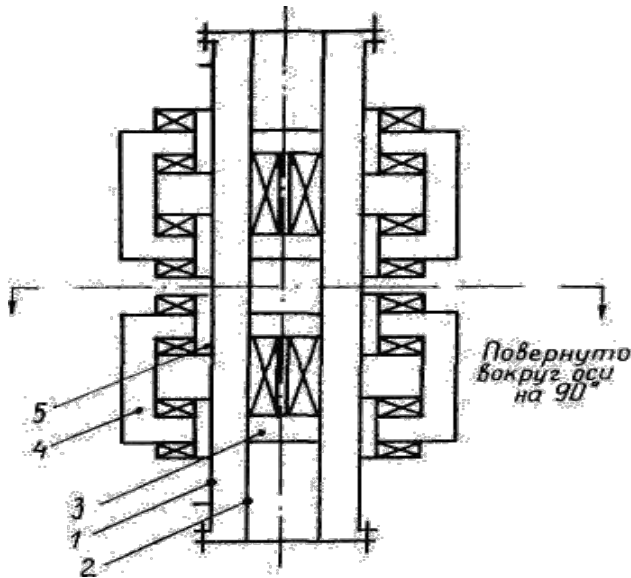


Рисунок 2.1.4 – Схема аппарата магнитной обработки воды ВТИ-2: 1 – корпус аппарата; 2 – кожух внутренних постоянных электромагнитов; 3 – внутренние постоянные электромагниты; 4 – внешние электромагниты; 5 – полюсные накладки

Лабораторные установки для проведения испытаний (см. рисунки 2.1.5, 2.1.6) включали активатор, электродвигатель с панелью управления для осуществления регулирования параметров работы активатора, клиноременную передачу, подставку для аппаратуры, емкость для жидкости и соединительные шланги.

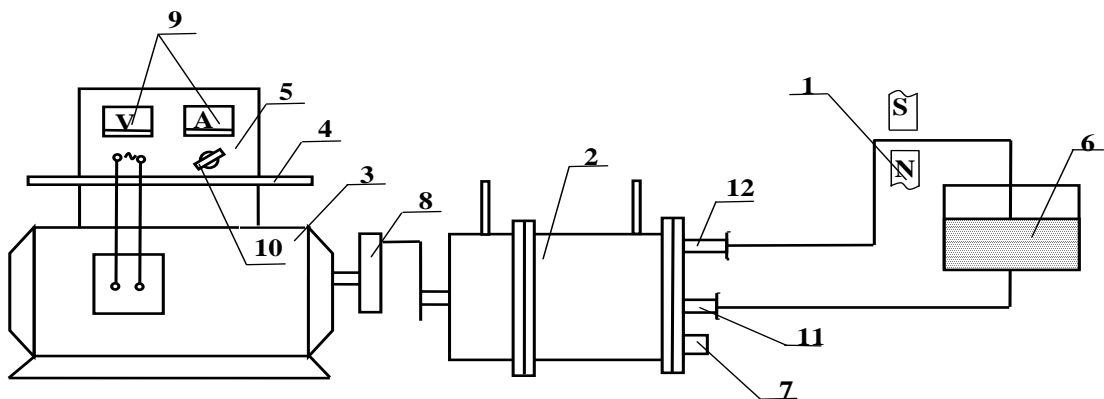


Рисунок 2.1.5 – Схема установки № 1 для активации воды затворения в активаторах ККА и РИА: 1 – прибор для магнитной обработки жидкости; 2 – активатор; 3 – электродвигатель; 4 – подставка для электроприборов; 5 – панель управления; 6 – емкость для жидкости; 7 – пробка для слива остатков жидкости из активатора; 8 – клиноременная передача; 9 – тиристорный блок управления; 10 – регулятор частоты вращения вала электродвигателя; 11, 12 – входное и выходное отверстия

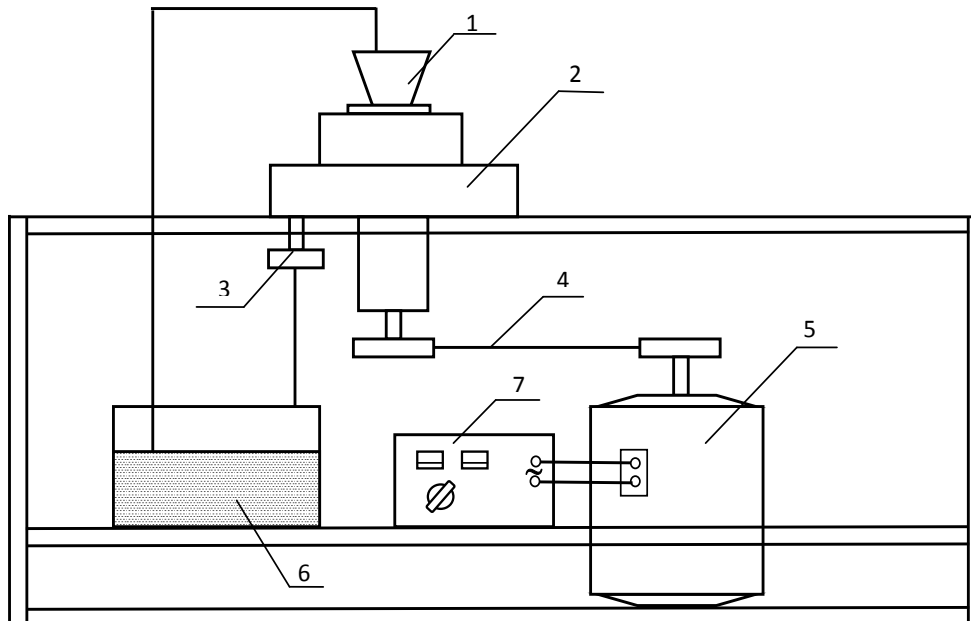


Рисунок 2.1.6 – Схема лабораторной установки для проведения механоактивации жидкого стекла: 1-входной патрубков; 2-активатор; 3-выходной патрубков; 4-клиноремменная передача; 5-электромотор; 6-емкость для жидкости; 7-блок регулировки скорости вращения ротора

2.2. Исследование свойств активированной воды

Свойства воды во многом определяются ее ионным составом, водородным показателем и электропроводностью [236, 246, 301].

2.2.1. Исследование химического состава активированной воды

Химический анализ проб активированной воды, подвергшейся механической и механомагнитной активации в течение 5 мин при скорости вращения ротора 3500 об/мин, был проведен в центральной химической лаборатории ОГУЭП «Облкоммунэнерго». Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 2.2.1.1 – Результаты химического анализа активированной воды

Т и п в о д ы	П р о б а	Определяемые показатели								
		Жест- кость по Са, мг- экв/дм ³	рН	Содержание катионов			Содержание анионов			Сухой остаток, мг/дм ³
				Са ²⁺ , мг/дм ³	Мg ²⁺ , мг/дм ³	Fe ³⁺ , мг/дм ³	Cl, мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	
Д	К	0,005	7,0	0,06	0,024	40	0,02	Менее 0,5	Отсут.	17
	МА	0,003	6,9	0,06	0,05	40	Менее 0,02	Менее 0,5	Отсут.	25
	ММА	0,004	7,7	0,08	0,04	40	Менее 0,02	Менее 0,5	0,04	30
В	К	1,65	6,4	33	15,2	390	9,2	16,4	Отсут.	180
	МА	1,65	7,0	33	13,4	279	9,2	13,5	0,2	177
	ММА	1,62	7,7	32,46	13,7	279	8,6	14,3	Отсут.	175

Примечание – тип воды: Д – дистиллированная, В – водопроводная. Пробы: К – контрольная проба, МА – проба воды после механоактивации, ММА – проба воды после механомагнитной активации.

В результате установлено, что и механоактивация, и механомагнитная активация привели к изменениям большинства изучаемых показателей во всех пробах воды, однако наиболее существенное влияние активации наблюдалось в случае использования водопроводной воды. Содержание катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} в водопроводной воде после любого вида активации либо уменьшилось на 1,6%, 15% и 28% соответственно, либо осталось неизменным, в то время как в активированной дистиллированной воде содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} увеличилось приблизительно на 33%, а ионов Fe^{3+} не изменилось. Жесткость воды по Са после активации несколько снизилась у всех исследуемых проб. Содержание анионов Cl в водопроводной воде после механоактивации не изменилось, а после механомагнитной активации уменьшилось на 8,7%. На содержание ионов SO_4^{2-} в водопроводной воде в большей степени повлияла механообработка, после которой оно уменьшилось на 17,7% против 12,8% после механомагнитной активации. Активация дистиллированной воды не повлекла за собой каких-либо заметных измене-

ний содержания анионов Cl^- или SO_4^{2-} . В результате механомагнитной обработки водопроводной воды содержание в ней ионов PO_4^{3-} возросло в 5 раз, а после механоактивации данные ионы вообще отсутствовали. В дистиллированной воде ионы PO_4^{3-} отсутствовали как до активации, так и после нее.

В результате анализа химического состава воды выявлено увеличение pH у всех проб воды после ее активации, причем в случае механомагнитной активации увеличение водородного показателя составило 20,3% для водопроводной и 11,6% для дистиллированной воды, а в случае механоактивации – 11,6% для водопроводной и 1,4% для дистиллированной. Механомагнитная активация в большинстве случаев давала больший эффект, чем механическая активация.

2.2.2. Исследование свойств активированной дистиллированной воды

В данной работе проводились исследования зависимости изменения водородного показателя pH воды от режима механомагнитной активации. Исследовалась дистиллированная вода, подвергшаяся ММА при частоте вращения ротора от 1000 об/мин до 3500 об/мин, шаг изменения составлял 500 об/мин. Время воздействия варьировалось от 30 сек до 5 минут. В результате проведенных исследований установлено, что водородный показатель дистиллированной воды имеет тенденцию возрастать как с увеличением времени обработки, так и с повышением скорости вращения ротора. В то же время возрастание pH носит полиэкстремальный характер (рисунок 2.2.2.1).

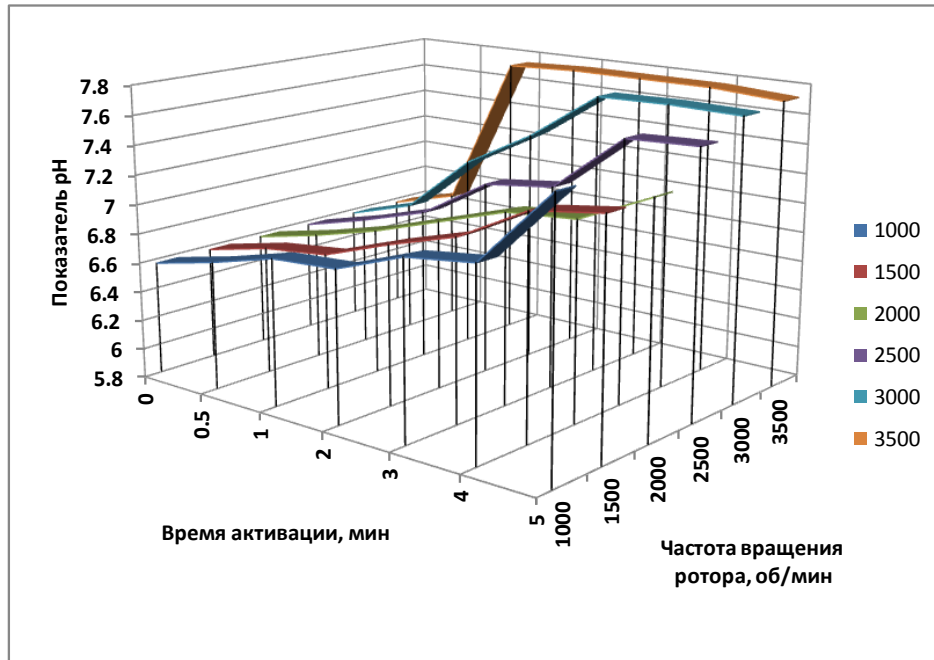


Рисунок 2.2.2.1 – Изменение водородного показателя дистиллированной воды в результате механомагнитной активации в различных режимах

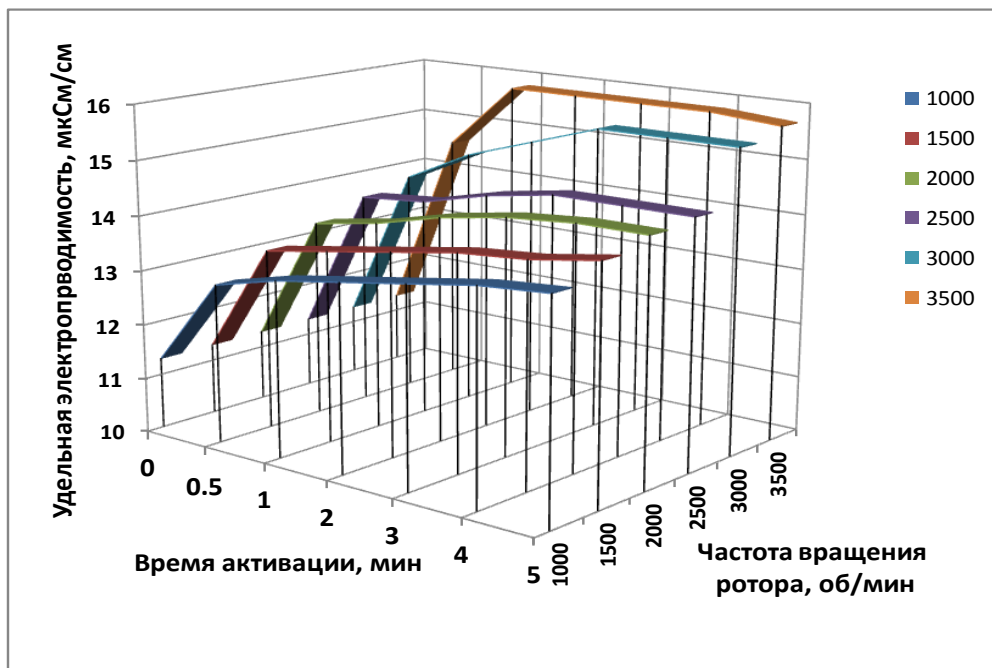


Рисунок 2.2.2.2 – Изменение удельной электропроводности дистиллированной воды в результате механомагнитной активации в различных режимах

Изменение электропроводности активированной воды происходило более монотонно (см. рисунок 2.2.2.2). При этом наибольший рост данного показателя наблюдался при вращении ротора с максимальной частотой (3500 об/мин). При работе аппарата на всех исследуемых скоростях максимум электропроводности достигался на второй-третьей минуте обработки, затем стабилизировался.

Повышение температуры дистиллированной воды во время активации происходило достаточно плавно (см. рисунок 2.2.2.3). Резкое повышение температуры имело место после четырех минут обработки и наиболее ярко выражено при высоких скоростях вращения ротора. Очевидно, что количество получаемой в результате воздействия энергии при длительной обработке превышает некий допустимый предел, после которого активация становится не эффективной и даже может наступить спад эффективности. Кроме того, затворение цементного теста водой, нагретой свыше 60 °С, приводит к ухудшению качества цементного камня. Поэтому в дальнейшем активацию проводили в течение времени, не превышающем трех минут.

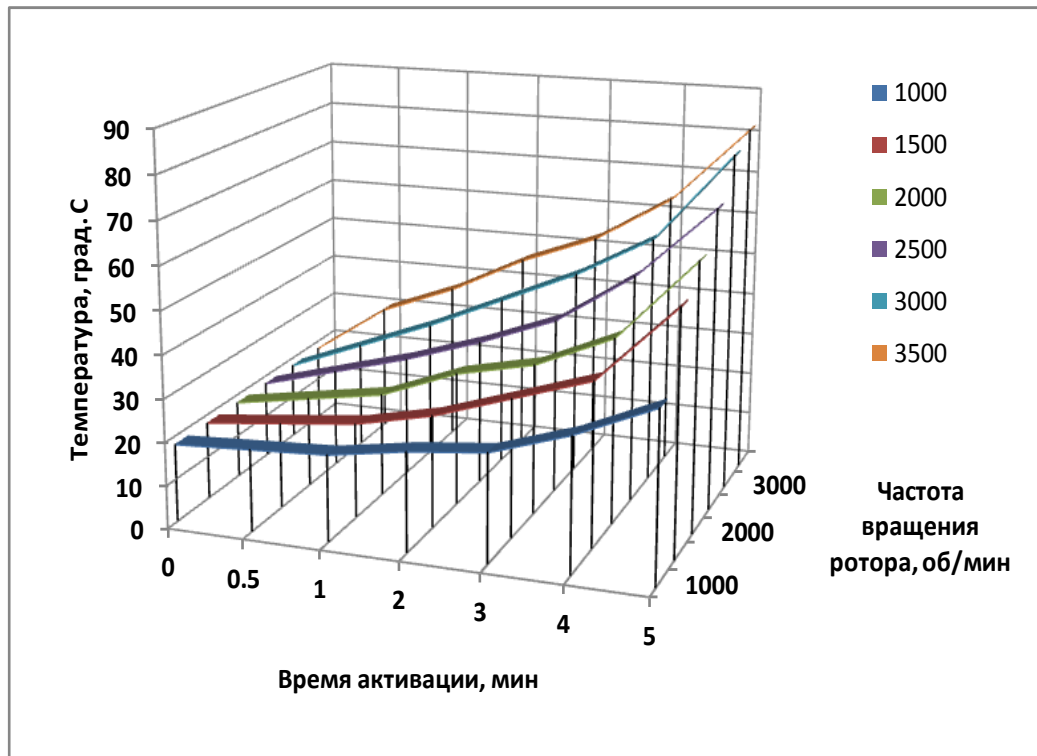


Рисунок 2.2.2.3 – Изменение температуры дистиллированной воды в результате механомагнитной активации в различных режимах

Результаты проведенных испытаний показали, что на водородный показатель, электропроводность и температуру активированной воды оказывают влияние два фактора, определяющих режим активации: частота вращения ротора и время обработки.

2.2.3. Влияние механомагнитной активации на свойства водопроводной воды

В воде, используемой для приготовления бетонной смеси, присутствует большое количество примесей, которые могут оказывать дополнительное влияние на воду под воздействием механического или магнитного поля. Для выявления особенностей поведения ММА воды, содержащей примеси, а также с целью определения оптимального времени активации водопроводную воду обрабатывали в РПА при частоте вращения ротора 3000 об/мин. Напряженность магнитного поля составляла 140 кА/м. Результаты измерений pH , удельной электропроводности и температуры представлены на рисунках 2.2.3.1-2.2.3.3.

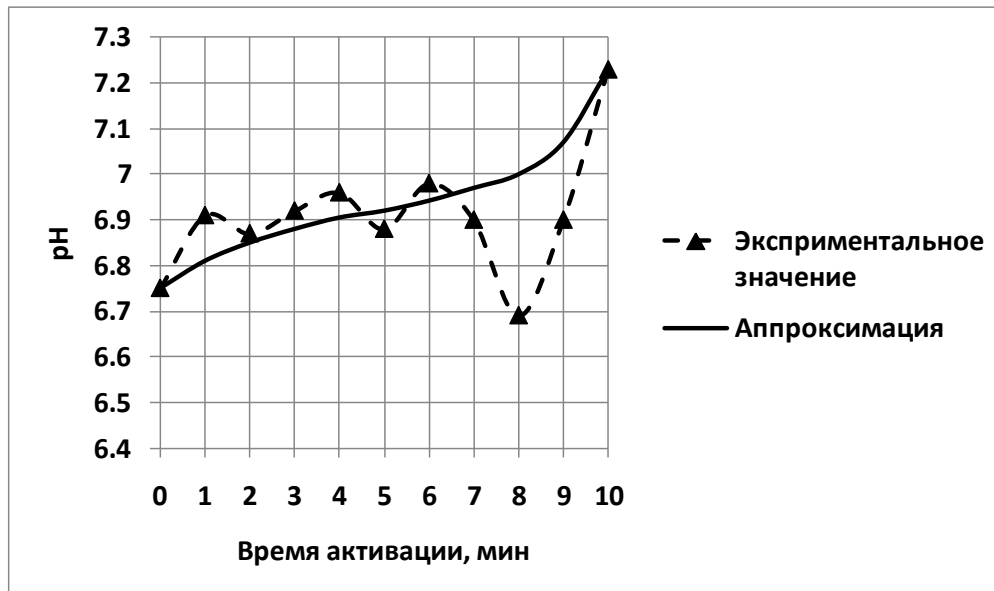


Рисунок 2.2.3.1 – Зависимость pH водопроводной воды, обработанной при частоте вращения ротора 3000 об/мин, от продолжительности активации

При активации водопроводной воды разброс наблюдаемых значений pH был больше, чем у дистиллированной воды. Однако даже при значительных колебаниях водородного показателя при различных продолжительностях ММА заметна общая тенденция к повышению pH при увеличении времени обработки (см. рисунок 2.2.3.1).

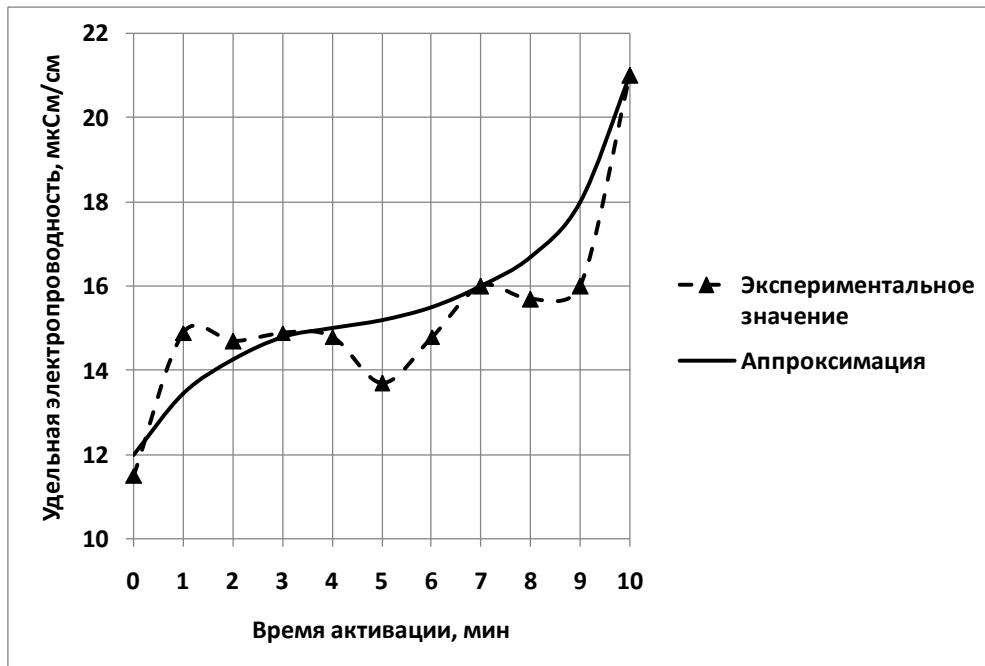


Рисунок 2.2.3.2 – Зависимость удельной электропроводности водопроводной воды, обработанной при частоте вращения ротора 3000 об/мин, от продолжительности активации

Удельная электропроводность активированной водопроводной воды, испытывая некоторые колебания, постепенно увеличивалась с увеличением продолжительности механомагнитной обработки, как показано на рисунке 2.2.3.2. Общий прирост составил 82%, что значительно больше, чем у дистиллированной воды.

Скорее всего полученный эффект возрастания водородного показателя pH и удельной электропроводности связан с изменением степени гидратации ионов, прежде всего ионов кальция и магния, оказывающих стабилизирующее влияние на структуру воды, а также с повышением степени диссоциации солей, находящихся в водопроводной воде.

В работе проводилось исследование роста температуры водопроводной воды от продолжительности активации. Согласно графику, изображенному на рисунке 2.2.3.3, температура находится в прямой зависимости от продолжительности активации. Рост температуры в значительной степени определяет рабочий режим проведения процесса активации, так как температура воды затворения не должна превышать 60 °С, чтобы избежать слишком быстрого схватывания цемента. Поэтому время обработки воды затворения должно находиться в пределах от 1 до 5 минут.

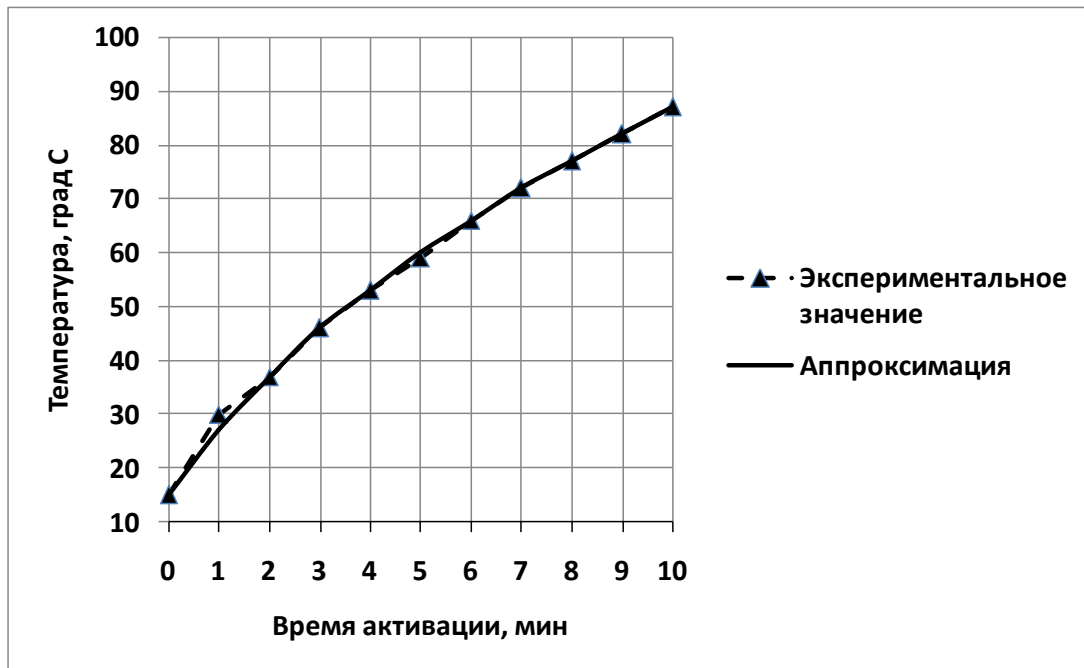


Рисунок 2.2.3.3 – Зависимость температуры водопроводной воды, обработанной при частоте вращения ротора 3000 об/мин, от продолжительности активации

2.3. Влияние активации на свойства водных систем затворения бетонов

Натриевое жидкое стекло, применяемое в качестве модификатора бетона, при растворении в воде образует коллоидно-полимерный раствор, в котором силикат натрия проявляет свойства электролита. В связи с этим изучение изменения таких характеристик, как pH и электропроводность активированного раствора необходимо для осуществления направленного влияния механомагнитной активации на затворители бетонов. В работе использовалось жидкое стекло (ГОСТ 13078), разбавленное бидистиллированной водой до концентраций 0,1%, 1%, 5% и 10%. Механоактивацию проводили в коллоидной мельнице со скоростью 3000 об/мин. Результаты наблюдений представлены на рисунке 2.3.1.

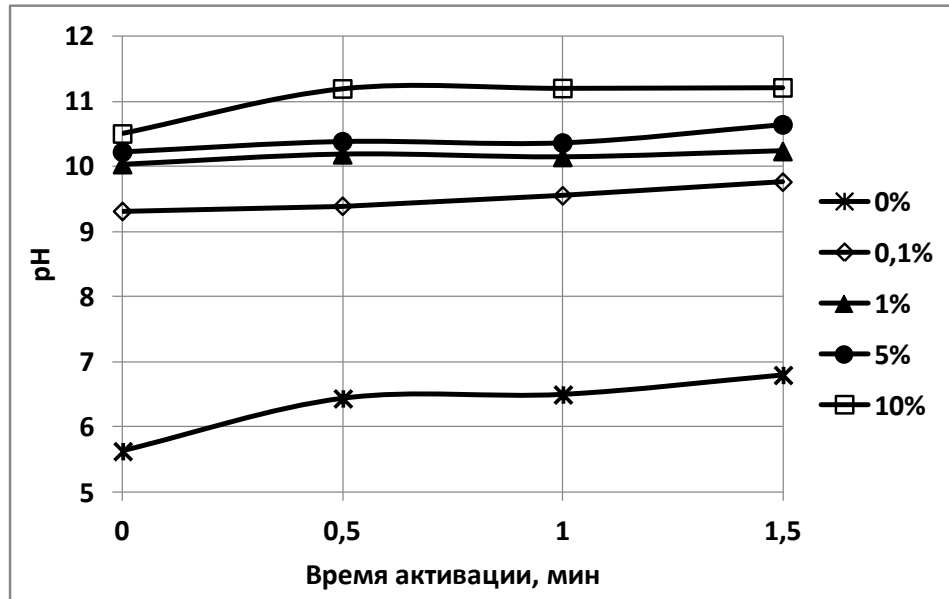


Рисунок 2.3.1 – Зависимость водородного показателя pH активированных водных растворов силиката натрия от продолжительности механоактивации

По графикам, изображенным на рисунках 2.3.1 и 2.3.2, видно, что с увеличением продолжительности механоактивации исследуемые характеристики водных растворов силиката натрия росли незначительно.

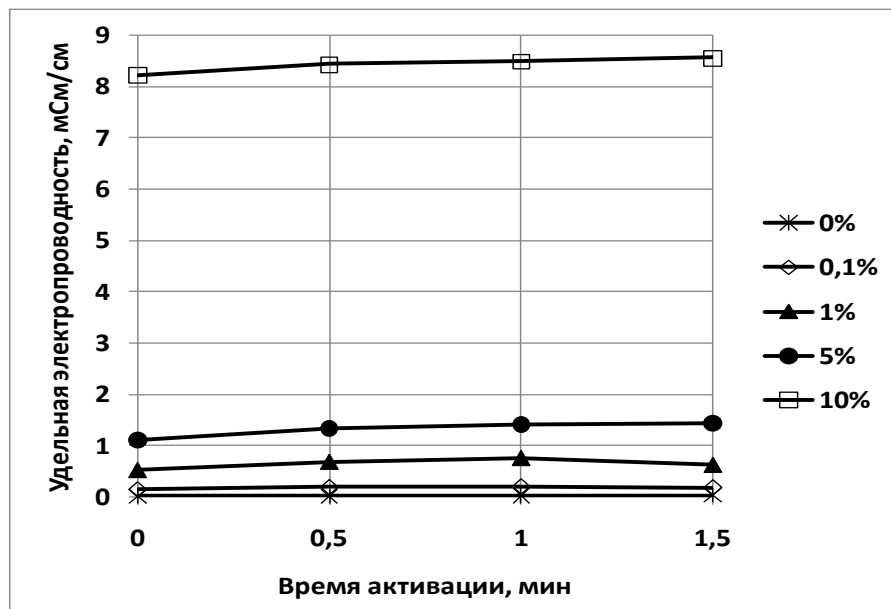


Рисунок 2.3.2 – Зависимость удельной электропроводности активированных водных растворов силиката натрия от концентрации и продолжительности механоактивации

Как видно из приведенных данных большее влияние на величину pH и элек-

тропроводность оказывает концентрация раствора Na_2SiO_3 . Так, при увеличении концентрации силиката натрия с 0,1% до 1% электропроводность возросла в среднем в 3,7 раза, а при увеличении концентрации с 1% до 10% – более чем в 10 раз. Водородный показатель механоактивированного раствора увеличился на 16% при изменении его концентрации с 0,1% до 10%.

Проведенные исследования показали, что водородный показатель pH , удельная электропроводность и температура активированной воды зависят от частоты вращения ротора и продолжительности активации. Подобная зависимость отмечена и другими авторами [290, 302]. Максимальные значения исследуемых показателей – pH и электропроводности – соответствуют высокой скорости активационных воздействий, происходящих в обрабатываемой воде [302], и достигаются при частоте вращения ротора от 2500 до 3500 об/мин и времени обработки от 2 до 3 минут. Установлена зависимость pH и электропроводности водных растворов от концентрации содержащихся в них добавок.

2.4. Исследование степени дисперсности гидрозолей модифицирующих добавок к цементным композитам

Механическая обработка в РПА дисперсий приводит к повышению активности веществ, составляющих твердую фазу, прежде всего, за счет уменьшения размеров частиц. Размер частиц модифицирующей добавки в воде затворения играет важную роль в процессах гидратации цемента, особенно на начальных этапах, определяя кинетику химических реакций.

Анализ размера частиц гидрозолей минеральных веществ осуществляли методом динамического рассеяния света (Dynamic Light Scattering) с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern Instruments Ltd. (Англия). В качестве источника излучения в приборе используется He–Ne-лазер с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм, мощностью 4mW. В качестве приемника используется лавинный фотоумножитель с квантовой эффективностью $\gamma > 50\%$ при $\lambda = 633$ нм.

Оценка размера частиц водной дисперсии ПВА проведена методом лазерной дифрактоскопии на анализаторе размера частиц Analysette 22 Compact.

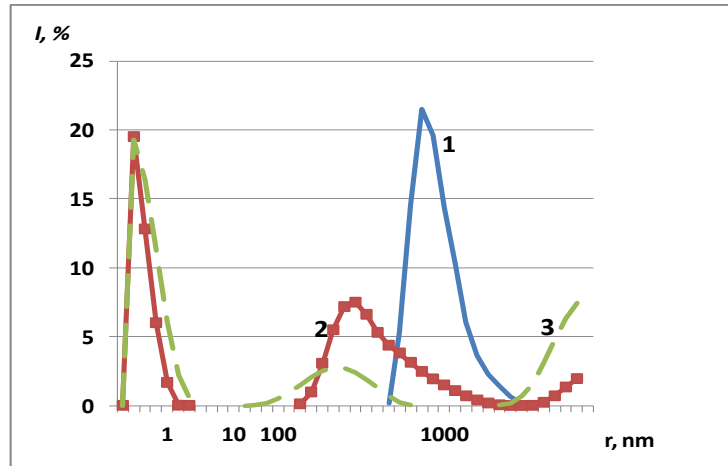
На данном оборудовании для исследуемого объекта (дисперсии или коллоида) возможно получение информации в виде распределения по размеру частиц (r , нм) трех показателей:

- относительного уровня интенсивности рассеяния света (I , %);
- относительного объема (объемной доли) фракций наночастиц (V , %);
- относительного числа частиц (N , %).

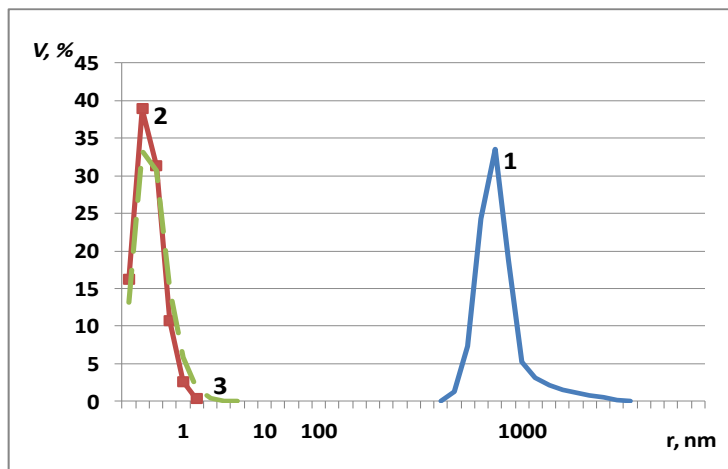
Для каждого исследуемого объекта определение величины контролируемых показателей проводили в пяти повторениях, что обеспечивало статистическую достоверность полученных данных. Изменение состояния исследуемых коллоидных систем контролировалось сразу после проведения механомагнитной обработки, а также по мере выдержки механомагнитоактивированных растворов в течение от 1 до 7 дней для контроля протекания релаксационных процессов.

На рисунках 2.4.1-2.4.3 представлены данные о распределении величин I , V и N по размеру частиц гидрозоль хлорида кальция различных концентраций до и после активации.

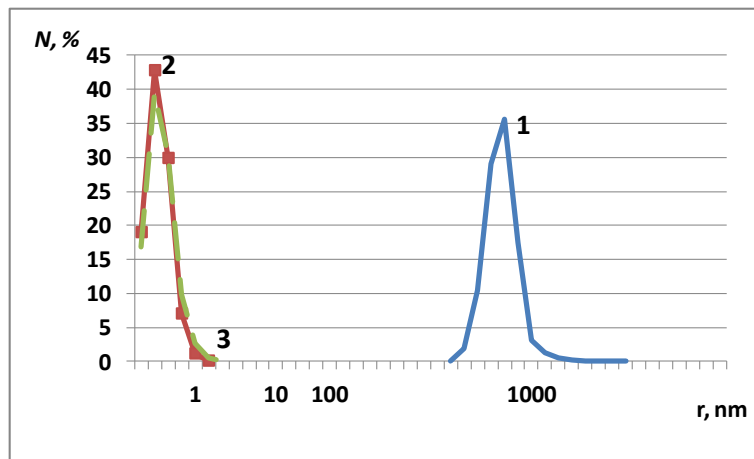
Графики, представленные на рисунках 2.4.1-2.4.3, показывают образование в механомагнитоактивированных гидрозолях хлорида кальция частиц наноразмерного диапазона. Кроме того, при малых концентрациях в течение суток наночастицы дисперсной фазы практически не коагулируют, что может указывать на структурные изменения дисперсионной среды. В данном случае агрегативная устойчивость гидрозоля хлорида кальция (0,1 г/л) связана с возможным утолщением диффузного слоя аквакомплексов кальция вследствие образования большого числа ионов H^+ и OH^- при обработке раствора в РПА. С повышением концентрации $CaCl_2$ устойчивость системы снижается, через семь суток возвращаясь практически в исходное состояние, как показано на рисунке 2.4.4.



а)

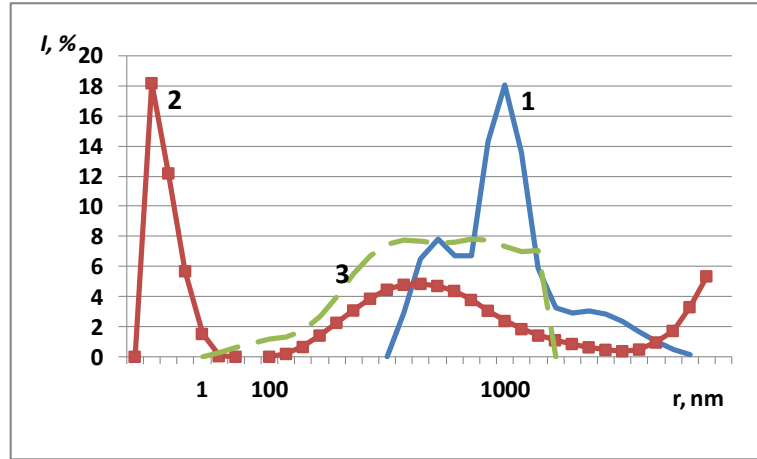


б)

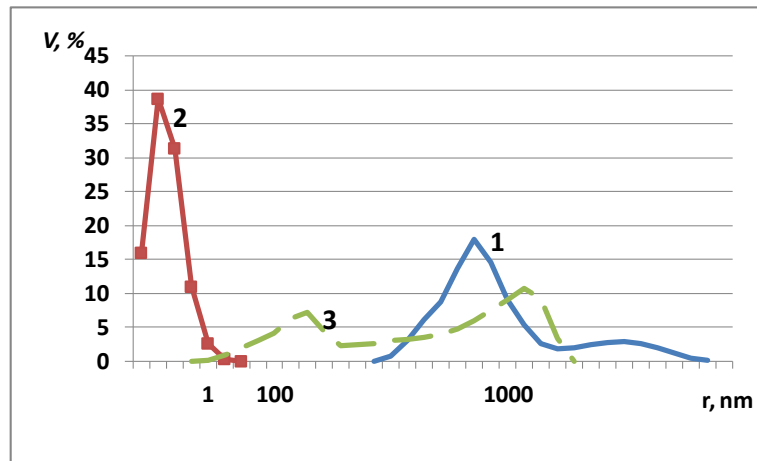


в)

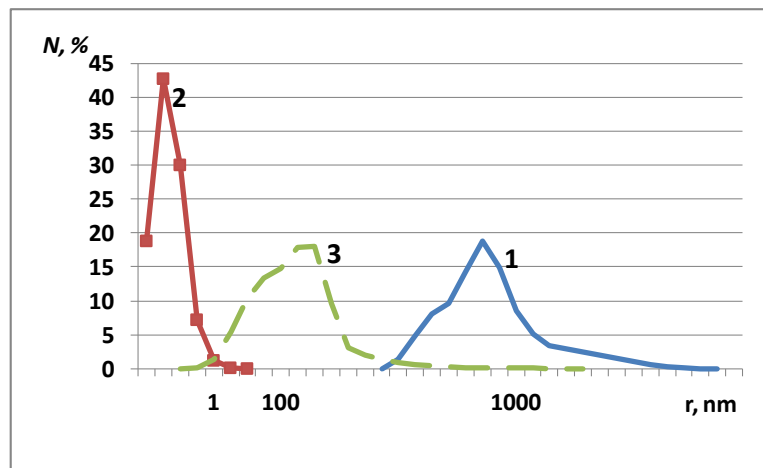
Рисунок 2.4.1 – Зависимость показателей относительной интенсивности светорассеяния (а), относительного объема частиц (б) и относительного числа частиц (в) в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2) и выдержанном после активации в течение суток (3) растворах хлорида кальция (0,1 г/л), подвергнутых фильтрационному отделению микрометровых фракций от размера частиц



а)

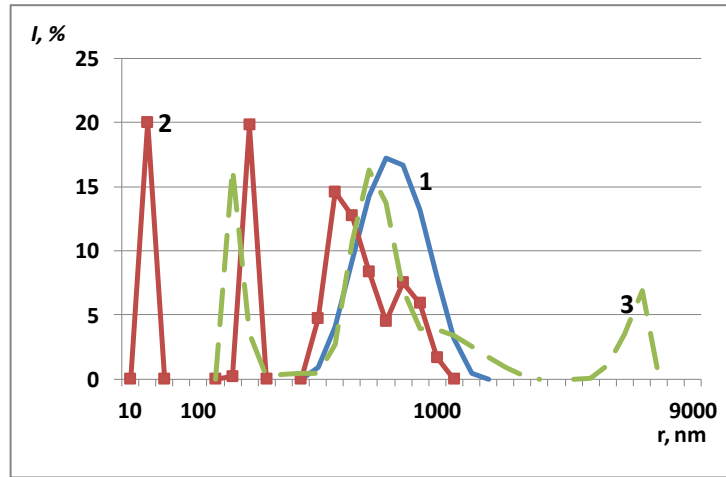


б)

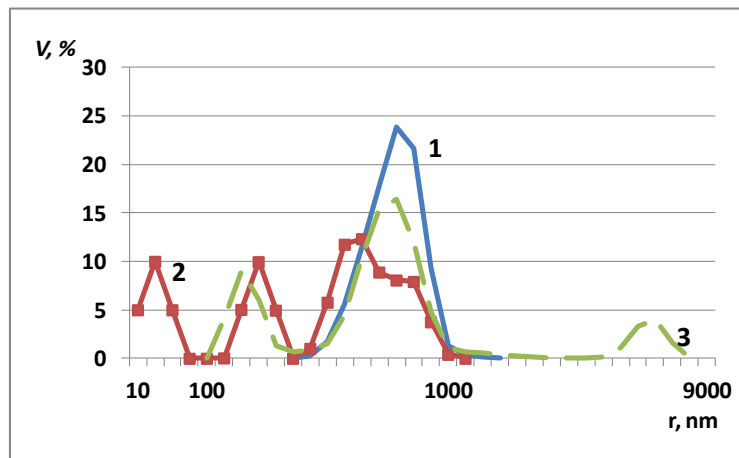


в)

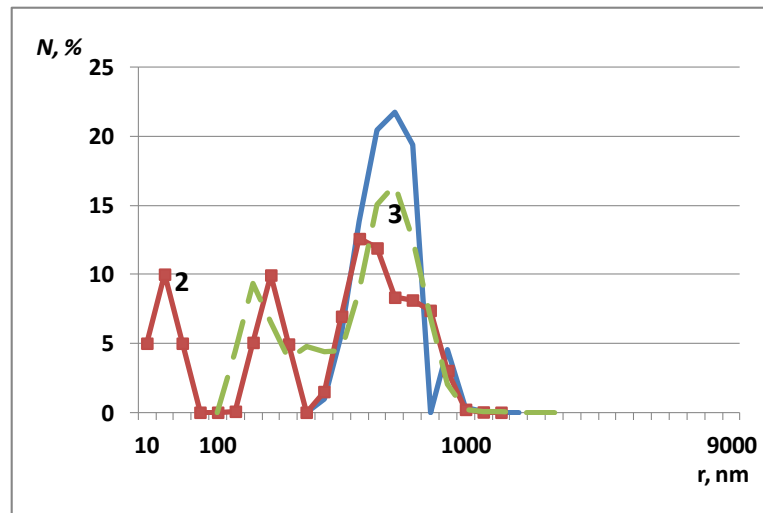
Рисунок 2.4.2 – Зависимость показателей относительной интенсивности светорассеяния (а), относительного объема частиц (б) и относительного числа частиц (в) в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2) и выдержанном после активации в течение суток (3) растворах хлорида кальция (1,5 г/л), подвергнутых фильтрационному отделению микрометровых фракций от размера частиц



а)



б)



в)

Рисунок 2.4.3 – Зависимость показателей относительной интенсивности светорассеяния (а), относительного объема частиц (б) и относительного числа частиц (в) в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2) и выдержанном после активации в течение суток (3) растворах хлорида кальция (3 г/л), подвергнутому фильтрационному отделению микрометровых фракций от размера частиц

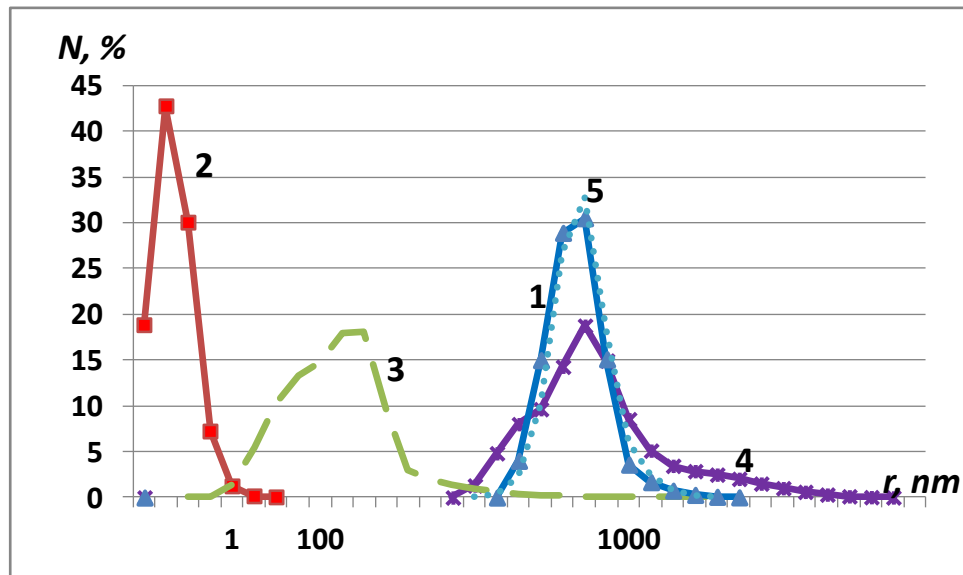
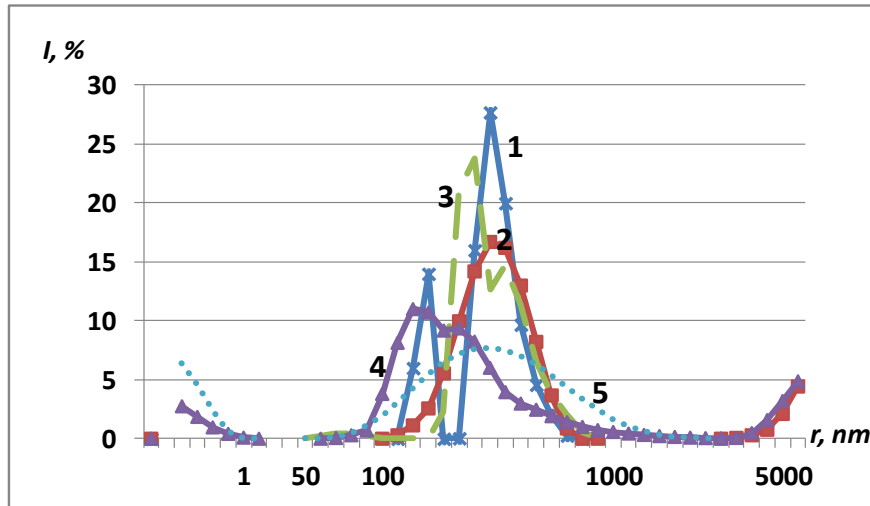


Рисунок 2.4.4 – Зависимость относительного числа частиц в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2) и выдержанном после активации в течение суток (3), трех суток (4) и семи суток (5) растворах хлорида кальция (1,5 г/л), подвергнутых фильтрационному отделению микрометровых фракций от размера частиц

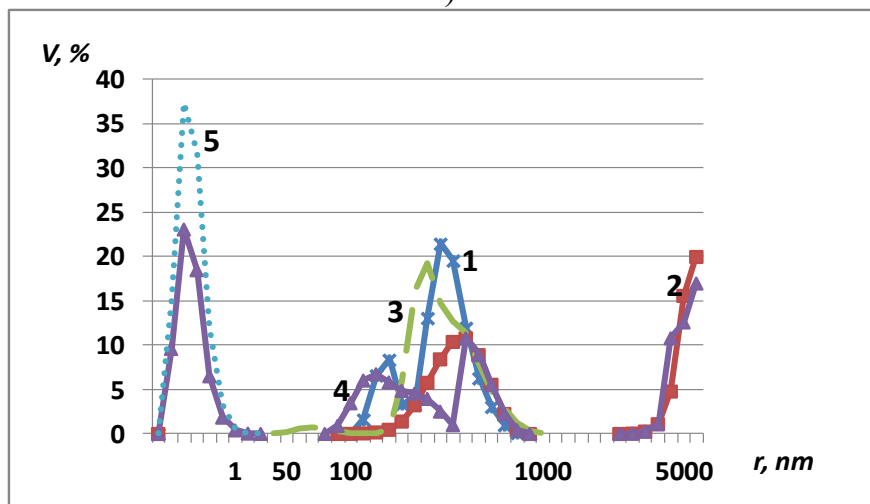
У активированного раствора тиосульфата натрия имеется особенность в распределении частиц по сравнению с хлоридом кальция заключающаяся в повышении доли наночастиц в гидрозоле после выдержки, о чем свидетельствуют графики, представленные на рисунке 2.4.5.

Следует отметить, что образование наноразмерных фракций после выдержки активированного гидрозоля наблюдается и для других концентраций, в частности, 2,85 и 10,71 г/л. Такой эффект, по-видимому, связан с положительной гидратацией иона Na^+ , плотный составляющая двойного электрического слоя которого становится еще толще результате активации.

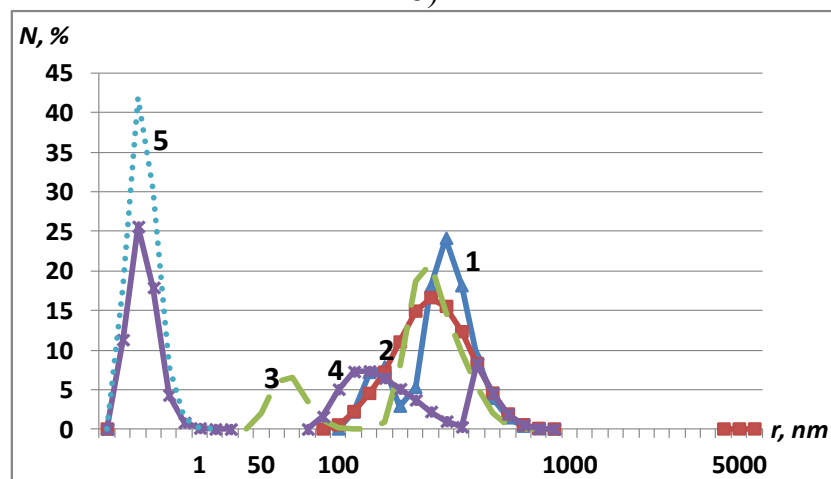
Исходный 5-типроцентный раствор силиката натрия включал фракции а) от 1 до 10 нм, б) от 80 до 100 нм, в) присутствовали также частицы 1000 нм. Эффект от активации водных растворов жидкого стекла заключается в снижении размеров частиц твердой фазы и появлении фракций до 1 нм. При увеличении концентрации раствора до 10 % в растворе преобладают фракции 1000 нм и практически отсутствуют частицы с меньшими размерами. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.4.6.



а)

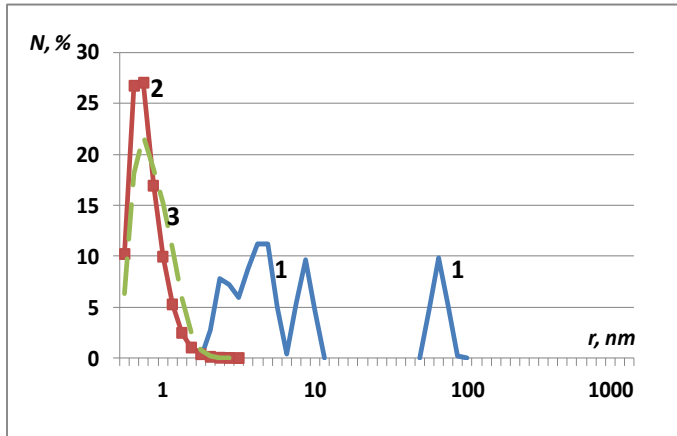


б)

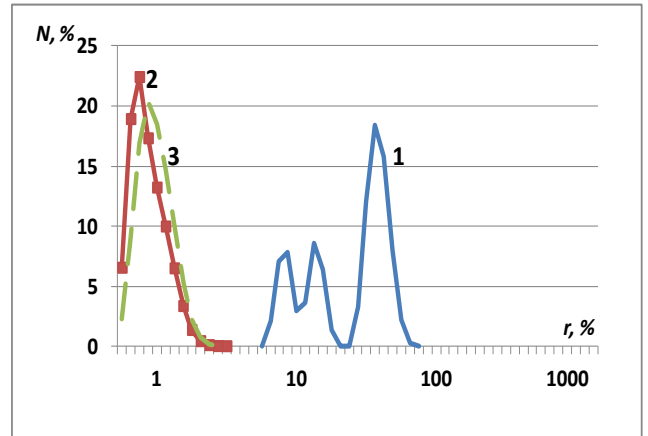


в)

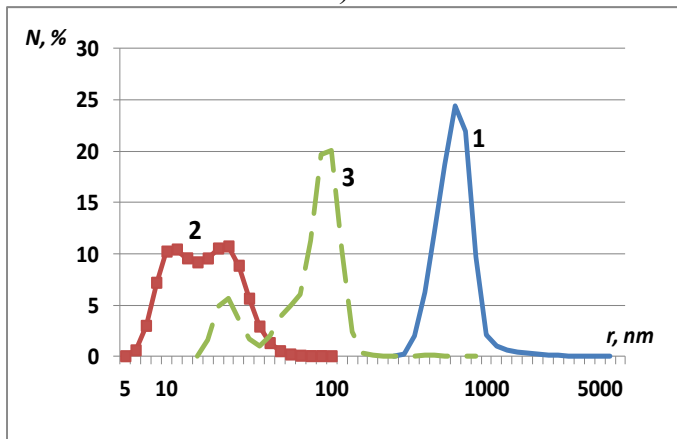
Рисунок 2.4.5 – Зависимость показателей относительной интенсивности светорассеяния (а), относительного объема частиц (б) и относительного числа частиц (в) в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2), выдержанном после активации в течение суток (3), в течение трех суток (4) и в течение семи суток (5) растворах тиосульфата натрия (10,7 г/л), подвергнутых фильтрационному отделению микрометровых фракций от размера части



а)



б)



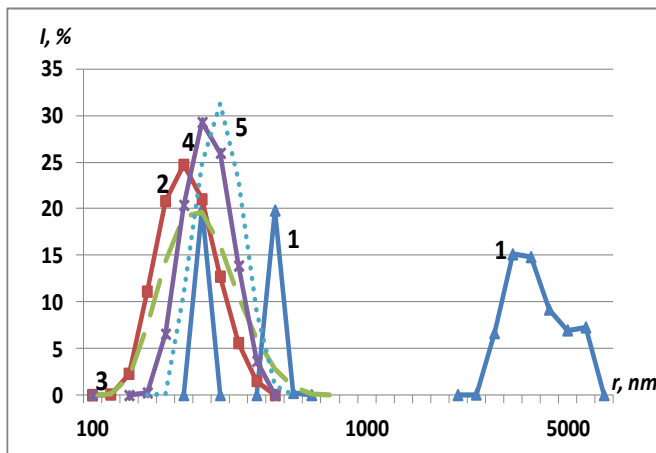
в)

Рисунок 2.4.6 – Зависимость относительного числа частиц в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2) и выдержанном после активации в течение суток (3) растворах силиката натрия 0,1% (а), 5% (б) и 10% (в), подвергнутых фильтрационному отделению микрометровых фракций от размера частиц

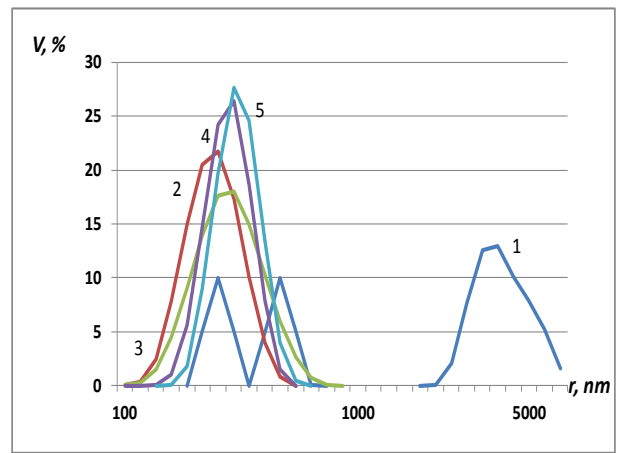
В результате активации распределение частиц изменяется следующим образом. Во-первых, активированные растворы имеют более однородный фракционный состав, фактически состоят из одной фракции – до 1 нм при концентрации силиката натрия до 5% и фракции от 5 до 50 нм при концентрации силиката натрия 10%. Во-вторых, имеет место десяти- и стократное уменьшение размеров. В-третьих, мелкие фракции сохраняются в течение суток в активированных гидрозолях, содержащих до 5% силиката натрия, а в гидрозолях 10-типроцентной концентрации силиката натрия размер частиц увеличивается в десять раз, при этом фракция начинает распадаться на две: 30 нм и 100 нм.

Исследования по влиянию механомагнитной активации на дисперсионный состав органических эмульсий проводили на суспензиях ПВА и Na-КМЦ. Проведение механомагнитной обработки водных эмульсий поливинилацетата приводит

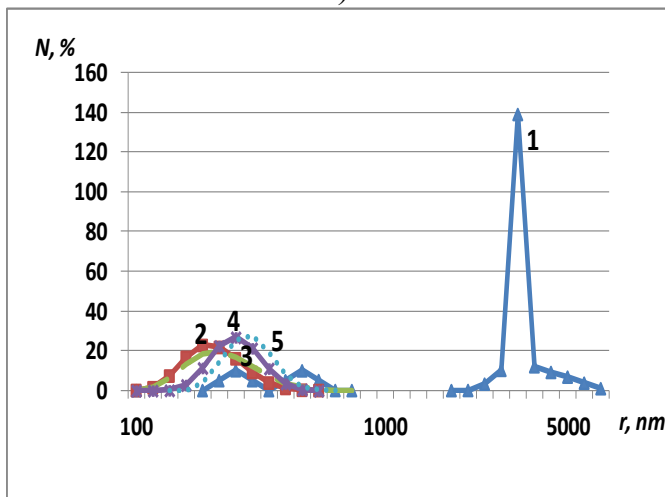
к появлению фракций 500 нм, которые могут быть отнесены к наноразмерным (см. рисунок 2.4.7).



а)



б)



в)

Рисунок 2.4.7 – Зависимость показателей относительной интенсивности светорассеяния (а), относительного объема частиц (б) и относительного числа частиц (в) в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2), выдержанном после активации в течение суток (3), в течение трех суток (4) и в течение семи суток (5) растворах ПАВ (2,14 г/л)

Вместе с тем в активированной системе отсутствует фракция микрометрового диапазона. Поскольку данный факт нельзя объяснить исключительно дискретизирующим характером механомагнитного воздействия, провели дополнительное исследование методом лазерной дифрактоscопии на анализаторе размера частиц Analysette 22 Compact. Измерения проведены для двух концентраций ПАВ: 2,14 и 107,14 г/л (исследовать растворы с высокой концентрацией на приборе Zetasizer Nano не удалось в связи с невозможностью продавливания жидкости через шприцевую фильтрационную насадку). Результаты анализа распределения частиц в микрометровом диапазоне их измерения представлены в графическом виде на рисунке 2.4.8.

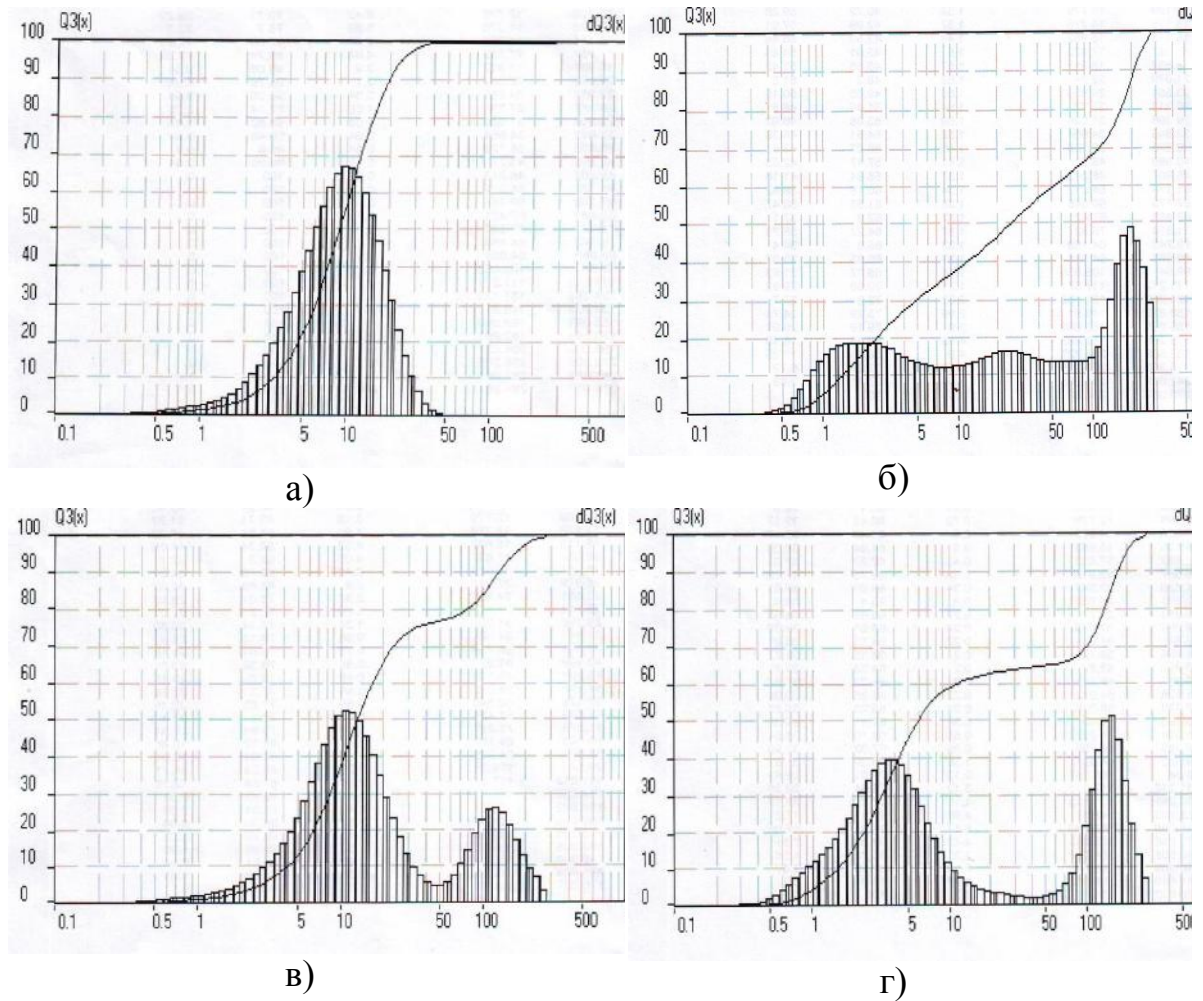
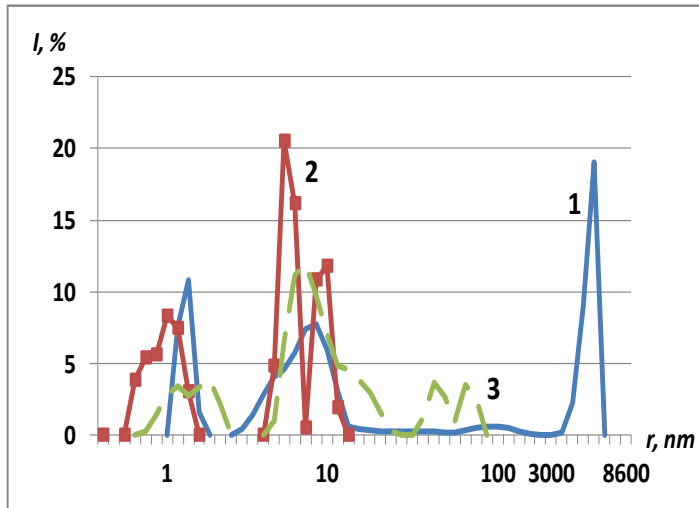


Рисунок 2.4.8. Зависимости распределения по размеру частиц в растворах ПВА с концентрацией 2,14 г/л (а, б) и 107,14 г/л (в, г) до механоактивации (а, в) и после ее проведения (б, г)

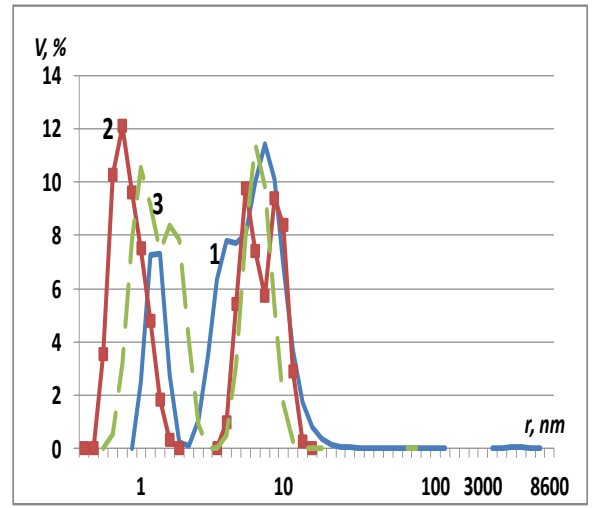
Согласно представленным на рисунке 2.4.8 зависимостям, механомагнитная обработка водных систем, содержащих ПВА, приводит к расщеплению исходной фракции на две. Так, в растворе, содержащем 2,14 г/л исходного вещества, присутствует только фракция 1...50 нм (см. рисунок 2.4.8, а), а после активации выделяется фракция 150...240 нм (см. рисунок 2.4.8, б). В растворе, содержащем 107,14 г/л ПВА, в результате активации имеет место более четкое разделение частиц диапазона 0,5...400 нм на фракции 3...5 и 125...200 нм, чем было до ММА. Скорее всего, появление новой фракции связано с возможной полимеризацией ПВА в условиях обработки в РПА. Вместе с тем, в результате ММА происходит смещение максимума фракции 1...50 нм влево с 30 нм без активации до 5 нм в ак-

тивированной системе. Таким образом, ММа приводит как к диспергированию полимера, так и к частичной полимеризации молекул.

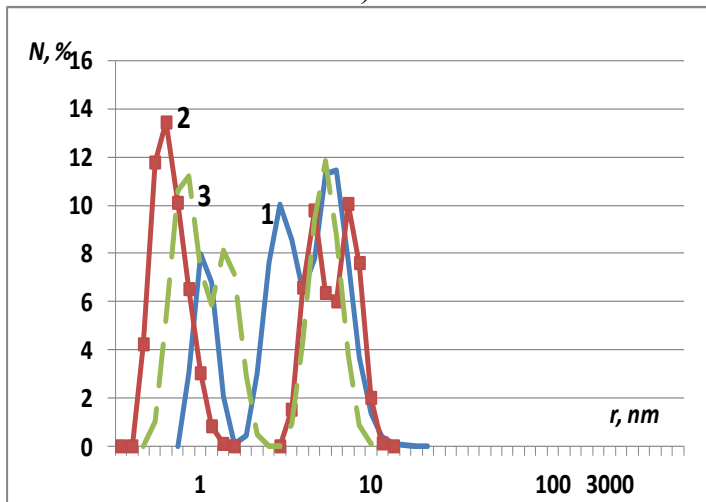
При исследовании дисперсного состава в активированных суспензиях Na-КМЦ было зафиксировано разукрупнение дисперсной фазы (рисунки 2.4.9-2.4.10).



а)



б)



в)

Рисунок 2.4.9 – Зависимость показателей относительной интенсивности светорассеяния (а), относительного объема частиц (б) и относительного числа частиц (в) в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2), выдержанном после активации в течение суток (3), суспензиях Na-КМЦ (0,357 г/л)

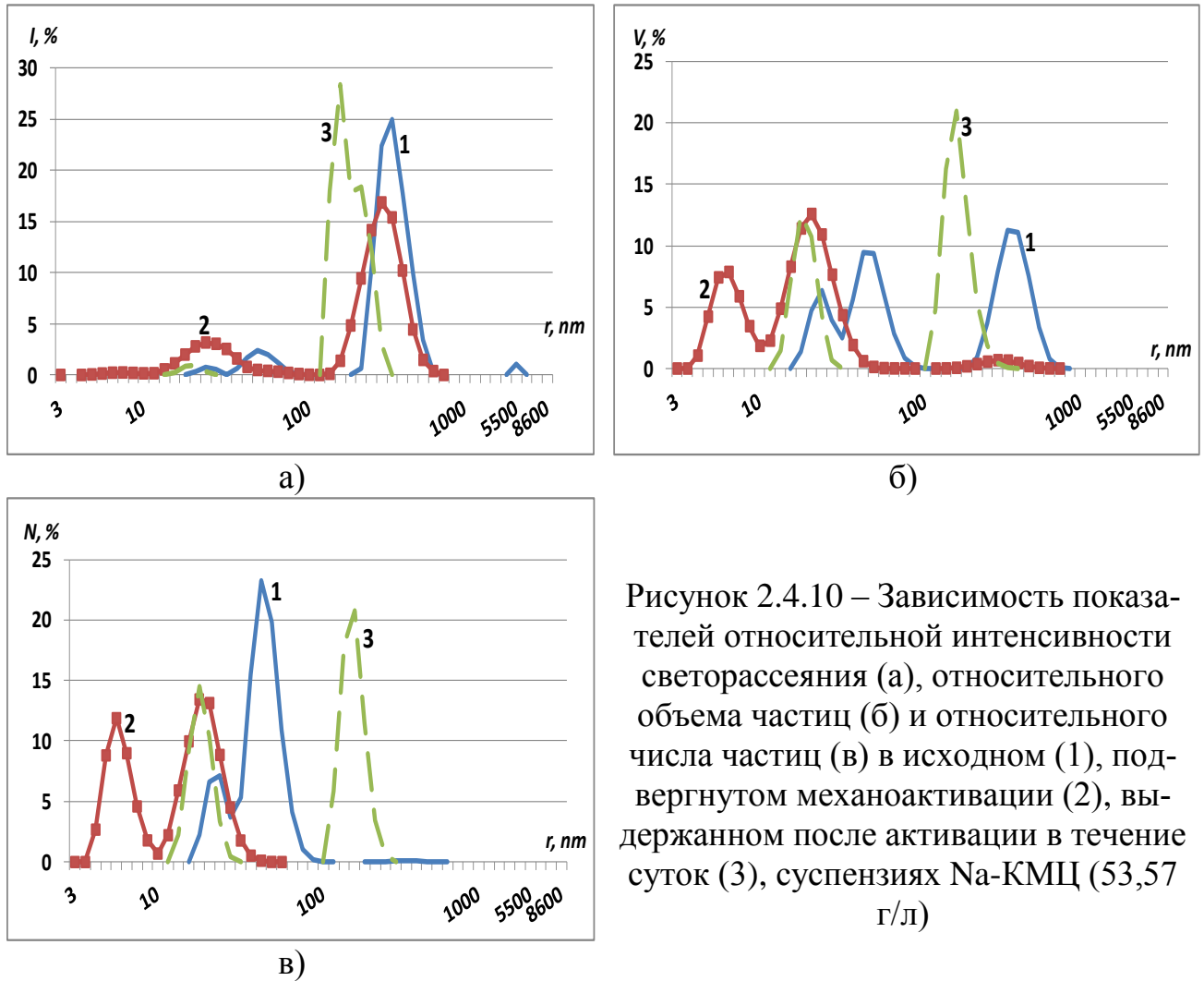


Рисунок 2.4.10 – Зависимость показателей относительной интенсивности светорассеяния (а), относительного объема частиц (б) и относительного числа частиц (в) в исходном (1), подвергнутом механоактивации (2), выдержанном после активации в течение суток (3), суспензиях Na-КМЦ (53,57 г/л)

Смещение пиков распределения относительных интенсивности, объема и числа частиц в сторону меньших размеров свидетельствует о дезинтеграции дисперсной фазы с появлением фракций менее 1 нм в активированной суспензии Na-КМЦ (0,357 г/л). Повышение концентрации полимера до 53,57 г/л приводит к появлению новых фракций: от 3 до 7 нм и от 11 до 30 нм сразу после активации. При этом протекание процесса дезинтеграции более существенно, чем в случае активации при концентрации Na-КМЦ 0,357 г/л. Через сутки после активации происходит укрупнение частиц, возможно, сопровождаемое полимеризацией.

Таким образом, механомагнитная активация как органических, так и неорганических добавок в гидрозолях и суспензиях приводит к разукрупнению дисперсной фазы, к образованию наночастиц, которые, в свою очередь, влияют на процессы гидролиза и гидратации цемента после затворения его ММА водными системами.

2.5. Изучение влияния механомагнитной активации на дзета-потенциалы частиц дисперсной фазы в гидрозолях рассматриваемых добавок

В дисперсной системе у поверхности твердой частицы в результате диссоциации поверхностных соединений и адсорбции ионов из раствора образуется двойной электрический слой (ДЭС) [303, 304]. На поверхности частицы равномерно распределен заряд определенного знака, образованный потенциалопределяющими ионами.

Дзета-потенциал (ζ - потенциал) является важной характеристикой двойного электрического слоя, окружающего коллоидную частицу в растворе. К поверхности частицы из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака – противоионы, образуя два слоя: плотный, или адсорбционный слой, непосредственно примыкающий к межфазной границе, формируемый в результате электростатического взаимодействия, и менее плотный диффузный слой, образующийся из противоионов, которые притягиваются к частице за счет электростатических сил. Каждый из этих слоев обладает собственным электрическим потенциалом. Для того, чтобы вступить в непосредственное взаимодействие с частицей, необходимо приблизиться к ней, преодолев энергетический барьер, создаваемый двойным электрическим слоем (пройти по плоскости скольжения). Оценить величину этого барьера можно с помощью ζ -потенциала, который легко измеряется. Электрокинетический или ζ -потенциал – разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу. Чем выше значение ζ -потенциала, тем устойчивее коллоидная система против агрегации частиц.

Для достаточно малых молекул и частиц дисперсной системы высокий дзета-потенциал означает стабильность (устойчивость к агрегации) дисперсии, низкий – склонность к коагуляции. Значение дзета-потенциала равное 30 мВ (положительное или отрицательное) принято рассматривать как характерное значение, для условного разделения низко-заряженных поверхностей (агрегативно неустойчивых) и высоко-заряженных поверхностей (стабилизированных, агрегативно устойчивых).

Измерения электрокинетических характеристик проводили с использованием измерительной аппаратуры фирмы Malvern Instruments Ltd. (Англия), в частности анализатора Zetasizer Nano ZS. Для обеспечения требуемой чистоты эксперимента использовали специальные измерительные кюветы – капиллярные поликарбонатные U-образные кюветы Malvern DTS1070.

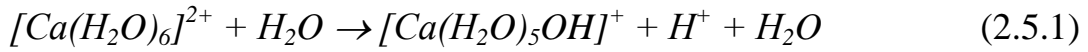
Полученные экспериментальные данные, усредненные по результатам трех параллельных измерений, приведены в таблице 2.5.1.

Величина показателя и ее изменения свидетельствуют о сложном сочетании химических реакций с участием растворяемых веществ, а также характера гидратации исходных соединений и продуктов их трансформации. Так, для хлорида кальция характерно протекание в водных растворах реакции гидролиза, интенсифицируемой при наложении механомагнитного воздействия. При этом положительное значение дзета-потенциала определяется тем, что ДЭС в окружении ионов Ca^{2+} формируется с участием диполей воды, образующих гексааквакомплекс $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ [13].

Таблица 2.5.1 – Влияние механоактивации на изменение электрокинетических характеристик растворов модифицирующих добавок к цементным композициям

Вид добавки	Концентрация, г/л (моль/л)	Частота вращения ротора, об·мин ⁻¹	Время активации, с	Дзета – потенциал, мВ	Электрофоретическая подвижность, ЭФП·10 ⁸ , м ² В ⁻¹ с ⁻¹	Электропроводность, мСм·см ⁻¹
Хлорид кальция	53,57 (0,48)	-	-	3,31	0,26	48,36
		4100	100	5,94	0,46	76,24
Тиосульфат натрия	7,14 (0,045)	-	-	-17,36	-1,36	7,28
		4000	120	-19,04	-1,49	6,64
Жидкое стекло	5,0 (0,041)	-	-	-22,38	-1,76	14,86
		3300	45	-24,9	-1,95	15,04
ПВА	2,14	-	-	-7,11	-0,5579	0,022
		3500	120	-1,13	-0,088	0,104
Na-КМЦ	53,57 (0,357)	-	-	-40,5	-3,173	1,11
		3500	90	-34	-2,659	1,66

Обеспечиваемое механоактивацией диспергирование твердофазного компонента системы инициирует протекание гидролиза:



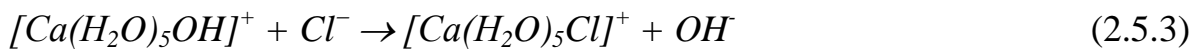
Это сопровождается уменьшением заряда адсорбционного слоя ДЭС и выходом протона в диффузный слой гидратной оболочки.

В растворе хлорида кальция гидролизу подвергается ионный ассоциат



структура которого характеризуется симметричным расположением ионов хлора на двух противоположных гранях октаэдра на расстоянии 1,45 Å от центра катиона [305]. Добавление в дисперсную фазу одновалентных противоионов приводит к сжатию диффузного слоя и снижению дзета-потенциала.

Иницируемый механоактивацией перевод хлорида кальция в форму трудно растворимой гидроокиси в случае малой (менее 1 моль/л) концентрации электролита обеспечивает вытеснение значительной части анионов Cl^- из диффузного слоя, что отражается в повышении величины дзета-потенциала на фоне существенного увеличения электропроводности. Объяснением этого может быть известный факт высокого конкурентного влияния ионов Cl^- на формирование окружения твердофазных частиц гидроокиси кальция, выражающегося во внедрении противоиона в адсорбционный слой частицы и уменьшении степени гидролиза:

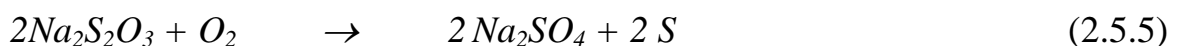


Данное обстоятельство является, в частности, причиной аномального необратимого повышения уровня показателя pH при нагревании растворов хлорида кальция [306], при комнатной температуре характеризуются кислой реакцией. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что аналогичные структурные преобразования происходят и при проведении механической обработки раствора, в процессе которой также происходит разогрев жидкости в результате преобразования части подводимой энергии во внутреннюю энергию системы.

Низкое значение дзета-потенциала в ММА растворе хлорида кальция является свидетельством высокой склонности присутствующей в системе дисперсной фазы к межчастичным взаимодействиям. Низкий заряд адсорбционного слоя частиц образующегося в системе гидроксида кальция, скомпенсированный в результате внедрения в структуру аквакомплекса ионов Cl^- , обеспечивает возможность проявления ими функций центров кристаллизации, интенсифицирующих процессы схватывания цементной массы и уплотняющих структуру цементного камня.

Для дисперсной фазы в механомагнитоактивированных растворах хлорида кальция характерно изменение состояния адсорбционного слоя ДЭС, окружающего частицы, что обуславливает повышение значения дзета-потенциала на 2,6 мВ. Вместе с тем система сохраняет высокую способность к межчастичным взаимодействиям. Небольшое увеличение поверхностного заряда частиц способствует более мягкому инициированию процессов схватывания вследствие небольшого увеличения поверхностного заряда частиц, а также снижению кислотности дисперсионной среды, что благоприятно для предотвращения коррозионных процессов.

Известно, что тиосульфат натрия в естественных условиях контакта с воздушной средой подвергается разложению под действием кислорода и двуокиси углерода по уравнениям:



Оба процесса сопровождаются выделением атомарной серы, формирующей дисперсную фазу. По-видимому, небольшое отрицательное значение ζ -потенциала с конкурирующим действием противоположно заряженных ионов водорода и аниона SO_4^{2-} . Поскольку размер аниона превышает ионный радиус протона, определять заряд в диффузном слое будут частицы SO_4^{2-} . В раствор уходят катионы металла, поверхность заряжается положительно, а диффузионный слой формируется из отрицательно заряженных ионов HCO_3^- , HSO_3^- , SO_4^{2-} , имеющих большие размеры, что и определяет большое отрицательное значение ζ -потенциала. Увеличение абсолютной величины дзета-потенциала при механоактивирующем воздействии мож-

но считать подтверждением того факта, что разложение тиосульфата натрия происходит в большей степени.

Жидкое стекло (Na_2SiO_3), ПВА и Na-КМЦ – коллоидные растворы, в водных растворах при малых концентрациях подвержены гидролизу по аниону с образованием кислой соли слабой кислоты и сильного основания. Присутствие на поверхности OH и COO обуславливает высокие значения дзета-потенциала.

Жидкое стекло при механомагнитной активации ведет себя как электролит, соответственно, ζ -потенциал, как и для хлорида кальция и тиосульфата натрия, увеличивается. Полимерные материалы – ПВА и Na-КМЦ – в процессе активации подвергаются деструкции с дискретизацией частиц на более мелкие с меньшей величиной поверхностного заряда, о чем свидетельствует уменьшение значения ζ -потенциала.

Результаты экспериментов показали, что исследуемые системы имеют большие отличия в величине ζ -потенциала дисперсной фазы. Раствор ПВА обладает выраженными свойствами нестабильного коллоида, что в технологическом плане не обязательно является результатом отрицательным. С равной вероятностью в качестве возможных последствий взаимодействия полимера с частицами цементной суспензии можно ожидать как стабилизации состояния последних в растворе, так и инициирования процессов схватывания. Действительно, ПВА может адсорбироваться как на цементных частицах, выполняя при этом роль пластификатора, так и на частицах новообразований, встраиваясь в цементную матрицу.

Суспензия Na-КМЦ является единственным в данной совокупности объектов устойчивым коллоидом с высоко-заряженными частицами. Сорбция полимерных молекул дисперсной фазой цементной суспензии (при наличии прочих необходимых для этого условий), безусловно, должна способствовать стабилизации состава и нейтрализации силы притяжения между частицами цемента.

В результате механомагнитной активации происходит снижение дзета-потенциала коллоидных частиц органических добавок, что делает коллоиды менее устойчивыми и склонными к взаимодействию, обуславливая повышение степени гидратации цемента.

Раствор жидкого стекла по величине дзета-потенциала занимает промежуточное положение между растворами ПВА и Na-КМЦ.

Такой набор веществ с широким диапазоном варьирования величины дзета-потенциала позволяет выявить технологически благоприятные эффекты регулирования способности добавок к межчастичным взаимодействиям и обеспечить усиление этих свойств за счет проведения механомагнитной активации растворов и суспензий, использование которой позволяет не только изменить степень дисперсности твердофазного компонента, но также повлиять на уровень электрокинетических характеристик, в значительной мере определяющих характер взаимодействий в системе «цемент-вода».

2.6. Выводы по второй главе

1. Установлена зависимость физико-химических свойств воды от режимов механоактивации: частоты вращения ротора и времени активации. Найдено, что с ростом частоты вращения ротора водородный показатель, удельная электропроводность и температура активируемой жидкости проявляют тенденцию к повышению. Установлено, что на водородный показатель и удельную электропроводность растворов модифицирующих добавок существенное влияние оказывает концентрация последних.

2. Найдено, что в результате ММА меняется ионный состав воды. Содержание катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} в водопроводной воде после активации уменьшается на 1,6%, 15% и 28% соответственно. Содержание анионов Cl уменьшается на 8,7%, ионов SO_4^{2-} уменьшается на 12,8%.

3. Выявлено образование в результате ММА наноразмерных фракций во всех изучаемых системах, устойчивость которых зависит от концентрации вещества в растворе. Установлено, что при активации воды с неорганическими веществами, чем меньше концентрация твердой фазы, тем дольше сохраняется в нем наноразмерная фракция. Найдено, что в гидрозоле тиосульфата натрия наблюдается дальнейшее уменьшение размеров частиц после снятия механомагнитного

воздействия и даже при последующей выдержке гидрозоля в течение семи суток. Все остальные системы с неорганическими добавками через семь суток возвращаются в исходное состояние. Установлено, что в активированных суспензиях органических добавок сразу после активации происходят деструктивные процессы, а через сутки после активации – полимеризация.

4. Найдено, что механомагнитная активация воды затворения с добавками приводит к повышению электрокинетического потенциала в гидрозолях неорганических веществ на 9...11 % (для тиосульфата натрия и жидкого стекла) и в 1,8 раза для хлорида кальция, что способствует проявлению хлоридом кальция свойств центров кристаллизации, а также обуславливает более мягкую гидратацию. В суспензиях органических веществ дзета-потенциал после ММА понижается на 15% для Na-КМЦ и в 6 раз для ПВА, что снижает устойчивость коллоида, повышая при этом его способность к взаимодействиям в цементно-водной системе.

5. Определены основные факторы, оказывающих влияние на свойства активированных водных систем, используемых для затворения цементных паст и бетонных смесей: продолжительность активации; частота вращения ротора активатора; концентрация добавки в воде затворения.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Характер зависимостей реологических свойств цементного теста и физико-механических свойств цементного камня устанавливали при помощи метода планирования экспериментов [307, 308]. В работе использовались добавки неорганической и органической природы: хлорид кальция, тиосульфат натрия, жидкое стекло, суперпластификатор С-3, ПВА, Na-КМЦ.

Был получен ряд трехфакторных математических моделей, каждая из которых представляет собой регрессионное уравнение второго порядка. В качестве матрицы планирования использован ортогональный центрально-композиционный план (ОЦКП) [308] и план Бокса-Бенкена [309]. В таблице 3.1 представлены факторы моделей. Регрессионное уравнение второго порядка имеет вид:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_k \cdot x_k + \sum_{i=1, l > i}^k a_{il} \cdot x_i \cdot x_l + \sum_{i=1}^k a_{ii} \cdot x_i^2, \quad (3.1)$$

где a_{ij} , a_{il} , a_{ii} – коэффициенты при неизвестных в уравнении регрессии; x_1 , x_2 , x_3 – нормированные (кодированные) факторы; y – отклик; k – число факторов.

Нормированные (кодированные) факторы x_1 , x_2 , x_3 , вычисляли по формулам:

$$x_1 = \frac{v - v_0}{v_{\max} - v_0}, \quad x_2 = \frac{t - t_0}{t_{\max} - t_0} \quad \text{и} \quad x_3 = \frac{C - C_0}{C_{\max} - C_0},$$

где: v_0 , t_0 , C_0 – центр факторного пространства; v_{\max} , t_{\max} , C_{\max} – наибольшие значения факторов.

Таблица 3.1 – Факторы математических моделей и границы их изменения

Используемая добавка	Фактор	Условное обозначение	Минимальное значение	Максимальное значение
Хлорид кальция	Частота вращения ротора, об/мин	v	3000	4242
	Время активации, мин	t	0,5	5
	Концентрация добавки, % массы цемента	C	0,03	3

Продолжение таблицы 3.1.

Тиосульфат натрия	Частота вращения ротора, об/мин	ν	3000	4242
	Время активации, мин	t	0,5	5
	Концентрация добавки, % массы цемента	C	0,03	0,3
Суперпластификатор С-3	Частота вращения ротора, об/мин	ν	1500	3500
	Время активации, мин	t	1	3
	Концентрация добавки, % массы цемента	C	0,002	0,03
ПВА	Частота вращения ротора, об/мин	ν	1500	3500
	Время активации, мин	t	60	180
	Концентрация добавки, % массы цемента	C	0,001	0,01
Na-КМЦ	Частота вращения ротора, об/мин	ν	1500	3500
	Время активации, мин	t	60	180
	Концентрация добавки, % массы цемента	C	0,004	0,02
Жидкое стекло	Водоцементное отношение	V	0,28	0,35
	Время активации, мин	t	0,5	1,5
	Концентрация добавки, % массы цемента	C	0,1	10

Все вычисления производились в Ms Excel. Уравнения (3.1) адекватно аппроксимируют следующие величины (отклики):

- 1) Сроки начала схватывания $Y_{нс}$;
- 2) Сроки окончания схватывания $Y_{кс}$;
- 3) Расход воды затворения $Y_{рв}$
- 4) Предел прочности цементного камня при сжатии $Y_{прсж}$;
- 5) Предел прочности цементного камня при изгибе $Y_{приз}$;
- 6) Водопоглощение $Y_{вп}$;
- 7) Морозостойкость $Y_{мс}$.

3.1. Характеристика используемых материалов

Для исследований реологических свойств цементного теста, физико-механических свойств цементного камня и бетона были выбраны два вида цемента: портландцемент марки М500 Д0 Белгородского и Мордовского заводов, соответствующие ГОСТ 10178. Состав клинкера применяемых цементов приведен в таблице 3.1.1.

В качестве заполнителя использовали промытый природный песок и песок из отсевов дробления и их смеси из карьера «Хромцовский» Ивановской области (ГОСТ 8736-93). Физико-механические характеристики и зерновой состав песка представлены в таблице 3.1.2.

Для затворения цемента использовали водопроводную воду, удовлетворяющую ГОСТ 23732 и дистиллированную воду ГОСТ 6709.

В состав мелкозернистого бетона марки М100 в расчёте на 1 м³ входили портландцемент М500Д0 (ГОСТ 10178-85, 30515-97) – 310 кг; песок (ГОСТ 8736-93) – 1740 кг; вода (ГОСТ 23732-79) – 120 л, а также одна из добавок, перечисленных в таблице 3.1.3.

Таблица 3.1.1 – Химико-минералогический состав клинкера и технические характеристики применяемых цементов

Наименование	Требование ГОСТ 10178-85	Портландцемент ЗАО «Белгород- ский цемент» М 500 Д0	Портландцемент ОАО «Мордов- цемент» М 500 Д0
Содержание специальных добавок, %	-	-	-
Содержание оксида магния MgO в клинкере, %	не более 5	1,46	1,5
Содержание иона Cl^- , %	не более 0,1 %	0,0346	0,07
Содержание ионов SO_3^-	1,0 — 3,0	1,9	0,7
Массовая доля щелочных оксидов R_2O , %	-	0,69	0,75
Потери при прокаливании, %	-		0,1
Содержание C_3S , %	-	60,80	60
Содержание C_2S , %	-	17,7	15
Содержание C_3A , %	-	6,7	6,5
Содержание C_4AF , %	-	14,8	12
Удельная поверхность, $см^2/г$	-	3300	3000
Нормальная густота, %	-	24,5	26,5
Предел прочности в возрасте 28 сут, МПа			
при сжатии	49	42,0	43,2
при изгибе	5,9	5,6	5,8
Сроки начала схватывания, час-мин	не ранее 45 минут	3-00	2-50
Сроки окончания схватывания, час-мин	не позднее 10 часов	5-15	5-55

Таблица 3.1.2 – Физико-механические характеристики и зерновой состав песка

Заполнитель	Плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Пористость, %	Содержание глинистых примесей, %
Песок с модулем крупности 0,315—1,2 мм	2600	1400	41,0	1,5
Песок с модулем крупности 1,2—2,5 мм	2820	1382	42,4	0,9

Таблица 3.1.3 – Назначение и дозировка применяемых добавок

Наименование, ТУ	Основная функция (эффект)	Рекомендуемая дозировка, % массы цемента
Хлорид кальция (ГОСТ 450-77)	ускоритель твердения и схватывания, противоморозная	3
Тиосульфат натрия (ГОСТ 244-76)	ускоритель твердения, противоморозная	0,3
Суперпластификатор С-3 (ТУ 5870-006-58042865-05)	водоредуцирующая	1
Карбоксиметилцеллюлоза Na-КМЦ (ТУ 6-05-1857)	водоудерживающая	3
Поливинилацетат (ТУ 2241-001-47800877-05)	повышающая когезию цементной смеси, водоредуцирующая, микроармирующая	10
Натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81)	ускоряющая твердение и схватывание, повышающая термостойкость и кислотостойкость	10

3.2. Анализ влияния режимов механомагнитной активации растворов электролитов на свойства цементных композиций и выбор оптимальных технологических параметров процесса ММА

Прочность бетона является наиболее важным его эксплуатационным показателем, зависящим от множества факторов, в том числе и от качества цементной пасты. Расход воды для затворения цементного теста определяет консистенцию последнего, оказывающую сильное влияние на реологию, подвижность, удобоукладываемость, связность, нерасслаиваемость бетонной смеси. Другими важными технологическими характеристиками цементного теста являются сроки начала и окончания схватывания, определяющие время жизни бетонной смеси.

3.2.1. Определение влияния режимов механомагнитной активации воды затворения с добавкой хлорида кальция на сроки схватывания

Для выбора оптимального режима проведения ММА на приборе Вика в соответствии с ГОСТ 310.3 определяли сроки схватывания цементного теста, затворенного на воде, активированной по режимам, предусмотренным планом эксперимента. Определенные опытным путем характеристики цементного теста помещены в таблице 3.2.1.1.

По экспериментальным данным, представленным в таблице 3.2.1.1, были получены уравнения регрессии для сроков начала $Y_{НС}$ и окончания $Y_{КС}$ схватывания, соответственно:

$$Y_{НС} = 104.16 - 1.14x_1 + 1.69x_2 - 4.53x_3 + 2.81x_1x_2 - 3.437x_1x_3 + 0.938x_2x_3 - 4.76x_2^2 \quad (3.2.1.1)$$

$$Y_{КС} = 210.6 - 2.02x_1 - 4.3x_2 + 6.94x_3 - 5.0x_1x_2 + 1.875x_1x_3 - 2.5x_2x_3 + 6.11x_1^2 + 7.8x_3^2 \quad (3.2.1.2)$$

Таблица 3.2.1.1 – Сроки схватывания цементных паст, затворенных на ММА растворах хлорида кальция

№ опыта	Факторы			Средние значения откликов, вычисленные по результатам двух серий экспериментов	
	Частота вращения ротора v , об/мин	Время активации t , мин	Концентрация добавки С, % массы цемента	Сроки схватывания, мин	
				начало	окончание
1	3110	0.9	0.293	97.5	217.5
2	4132	0.9	0.293	95	220
3	3110	4.6	0.293	92.5	222.5
4	4132	4.6	0.293	102.5	207.5
5	3110	0.9	2.737	92.5	235
6	4132	0.9	2.737	77.5	247.5
7	3110	4.6	2.737	92.5	232.5
8	4132	4.6	2.737	87.5	222.5
9	3000	2.75	1.515	97.5	222.5
10	4242	2.75	1.515	97.5	212.5
11	3621	0,5	1.515	90	215
12	3621	5	1.515	95	205
13	3621	2.75	0.03	102.5	217.5
14	3621	2.75	3	92.5	222.5
15	3621	2.75	1.515	100	215
К*				110	420

Примечание. К* - контрольный образец без активации.

В таблицах 3.2.1.2 и 3.2.1.3 приведена оценка значимости коэффициентов a_{ij} по критерию Стьюдента [308] на уровне значимости 0,05 для уравнений (3.2.1.1) и (3.2.1.2), соответственно.

Таблица 3.2.1.2 – Определение значимости коэффициентов уравнения регрессии для сроков начала схватывания по критерию Стьюдента

коэффициент	a_0	a_1	a_2	a_3	a_{12}	a_{13}	a_{23}	a_{11}	a_{22}	a_{33}
значение	104,16	-1,14	1.69	-4,53	2,81	-3,44	0,94	-1,37	-4,76	-1,37
критерий	6,06	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	4,32	4,32	4,32
значимость	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-

Таблица 3.2.1.3 – Определение значимости коэффициентов уравнения регрессии для сроков окончания схватывания по критерию Стьюдента

коэффициент	a_0	a_1	a_2	a_3	a_{12}	a_{13}	a_{23}	a_{11}	a_{22}	a_{33}
значение	210,6	-2,02	-4,30	6,94	-5	1,875	-2,5	6,11	1,03	7,8
критерий	5,48	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	3,61	3,61	3,61
значимость	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+

Оценку адекватности модели проводили в соответствии с F -критерием Фишера [308] на основании расчетных данных таблице 3.2.1.4.

Поскольку расчетное значение F -критерия меньше табличного, можно утверждать, что полученные уравнения адекватно описывают сроки начала и окончания схватывания.

Таблица 3.2.1.4 – Оценка адекватности моделей, аппроксимирующих сроки схватывания цементного теста на ММА растворах хлорида кальция

Характеристика	Значение			
	для сроков начала схватывания		для сроков окончания схватывания	
Дисперсия воспроизводимости	35,83		25	
Дисперсия адекватности	89,74		54,64	
Степени свободы	7	15	6	15
Уровень значимости	0,05		0,05	
Табличный F -критерий	2,64		2,588	
Расчетный F -критерий	2,504		2,18	

Анализ уравнения (3.2.1.1) показал, что коэффициент при x_2 положителен, следовательно, продолжительность обработки увеличивает сроки начала схватывания. Отрицательные коэффициенты при квадратичных слагаемых определяют выпуклую форму поверхности отклика на области планирования [310]. Коэффициенты при x_1 и x_3 отрицательные, следовательно, увеличение частоты вращения ротора, равно как и повышение концентрации добавки, приводят к уменьшению значения отклика, то есть к сокращению сроков начала схватывания. Наибольшее

влияние оказывает концентрация, поскольку абсолютная величина коэффициента при x_3 наибольшая. Одновременное увеличение и скорости вращения ротора, и концентрации хлорида кальция также приводят к ускорению схватывания. Таким образом, уменьшить количество добавки можно за счет повышения скорости вращения ротора активатора, выбрав при этом время активации, соответствующее среднему уровню (от 2,5 до 3 мин).

На рисунке 3.2.1.1 представлен график поверхности, построенной по уравнению регрессии (3.2.1.2) при фиксированном значении одного из факторов. Поверхность отклика, описывающего сроки окончания схватывания, на области планирования имеет вогнутую форму. Согласно уравнению (3.2.1.2), увеличение времени обработки способствует ускорению твердения.

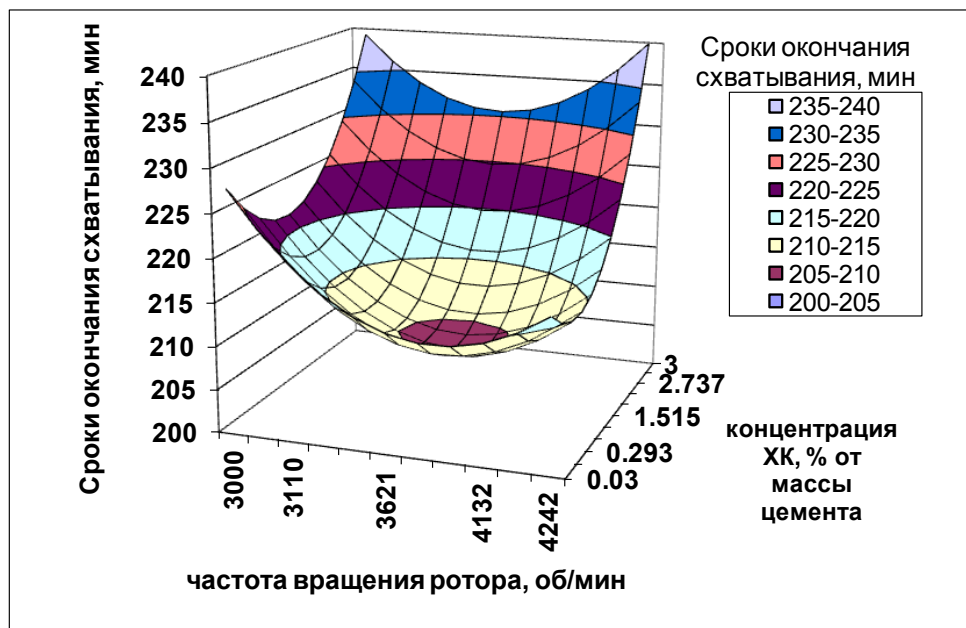


Рисунок 3.2.1.1 – Зависимость сроков окончания схватывания от частоты вращения ротора и концентрации хлорида кальция при фиксированном времени активации, равном 2 мин 45 сек

Таким образом, чтобы ускорить твердение цемента и при этом не уменьшить время сохранения подвижности бетонной смеси, можно снизить количество добавки до 0,1 % от массы цемента и провести механомагнитную активацию при частоте вращения ротора от 3500 до 4000 об/мин в течение 2—3 минут.

3.2.2. Влияние режимов механомагнитной активации и концентрации хлорида кальция на прочностные показатели цементного камня и морозостойкость бетона

Прочность цементного камня в большой степени определяет и прочность бетона, поэтому данный показатель является решающим при выборе рационального режима активации.

Прочность цементного камня определяли по ГОСТ 310.4-81. Морозостойкость мелкозернистого бетона состава 1 м³ бетона: портландцемент – 310 кг, песок – 1740 кг, вода – 120 л, хлорид кальция – в соответствии с планом эксперимента определяли ускоренным методом в соответствии с ГОСТ 12730.5. Результаты представлены в таблице А.1 прил.

Статистическая обработка экспериментальных данных позволила получить регрессионные уравнения для пределов прочности при сжатии $Y_{\text{прсж3}}$, $Y_{\text{прсж7}}$, $Y_{\text{прсж14}}$, $Y_{\text{прсж28}}$, в разные сроки твердения, а также для предела прочности при изгибе $Y_{\text{приз}}$ в возрасте 28 суток:

$$1) Y_{\text{прсж3}} = 33,385 + 2,91x_1 + 0,708x_2 - 0,627x_3 - 1,474x_1x_2 - 1,758x_1x_3 + 0,166x_2x_3 - 1,302x_1^2 - 4,103x_2^2 + 2,264x_3^2 \quad (3.2.2.1)$$

$$2) Y_{\text{прсж7}} = 42,508 + 2,69x_1 + 1,248x_2 - 2,391x_3 - 3,443x_1x_2 - 1,999x_1x_3 - 1,573x_2x_3 - 4,224x_2^2 + 4,243x_3^2 \quad (3.2.2.2)$$

$$3) Y_{\text{прсж14}} = 48,299 + 1,891x_1 + 1,891x_2 - 1,266x_3 - 2,021x_1x_2 - 0,715x_1x_3 + 0,085x_2x_3 - 0,528x_1^2 - 3,373x_2^2 + 3,102x_3^2 \quad (3.2.2.3)$$

$$4) Y_{\text{прсж28}} = 48,202 + 1,562x_1 + 0,722x_2 - 0,923x_3 - 2,423x_1x_2 - 0,653x_1x_3 + 0,154x_2x_3 - 0,632x_1^2 - 2,95x_2^2 + 3,562x_3^2 \quad (3.2.2.4)$$

$$5) Y_{\text{приз}} = 6,593 + 0,298x_1 + 0,26x_2 - 0,147x_3 - 0,372x_1x_2 - 0,059x_1x_3 - 0,037x_2x_3 - 0,199x_1^2 - 0,364x_2^2 + 0,362x_3^2 \quad (3.2.2.5)$$

Результаты оценки значимости коэффициентов a_i , a_{ij} и a_{ii} в соответствии с критерием Стьюдента представлены в таблице Б.1.

Данные для проверки адекватности полученных моделей с учетом значимости коэффициентов регрессии представлены в таблицах 3.2.2.1-3.2.2.3.

Таблица 3.2.2.1 – Оценка адекватности уравнений (3.2.2.1) и (3.2.2.2)

Характеристика	Значение			
	для предела прочности при сжатии в возрасте 3 суток		для предела прочности при сжатии в возрасте 7 суток	
Дисперсия воспроизводимости	0,21		0,47	
Дисперсия адекватности	0,5115		0,787	
Степени свободы	5	15	6	15
Уровень значимости	0,05		0,05	
Табличный F -критерий	2,5437		2,587	
Расчетный F -критерий	2,435		1,497	

Таблица 3.2.2.2 – Оценка адекватности уравнений (3.2.2.3) и (3.2.2.4)

Характеристика	Значение			
	для предела прочности при сжатии в возрасте 14 суток		для предела прочности при сжатии в возрасте 28 суток	
Дисперсия воспроизводимости	0,4589		0,507	
Дисперсия адекватности	0,8405		1,2308	
Степени свободы	5	15	5	15
Уровень значимости	0,05		0,05	
Табличный F -критерий	2,5437		2,5437	
Расчетный F -критерий	1,8317		2,427	

Таблица 3.2.2.3 – Оценка адекватности уравнения (3.2.2.5)

Характеристика	Значение	
Дисперсия воспроизводимости	0,00251	
Дисперсия адекватности	0,006089	
Степени свободы	5	15
Уровень значимости	0,05	
Табличный F -критерий $F_{\text{табл}}$	2,5437	
Расчетный F -критерий $F_{\text{расч}}$	2,4257	

Поскольку для уравнений (3.2.2.1)-(3.2.2.5) выполняется условие $F_{расч} < F_{табл}$, можно признать данные уравнения адекватными и использовать для выбора оптимальных значений параметров процесса активации.

На рисунках 3.2.2.1 и 3.2.2.2 представлены поверхности отклика, аппроксимирующего предел прочности цементного камня при сжатии. По графикам, приведенным на рисунках 3.2.2.1 и 3.2.2.2, можно заключить, что наибольшей прочностью характеризуются образцы, затворенные на ММА растворах, содержащих от 0,03 до 0,1 % от массы цемента хлорида кальция, обработанные при частоте вращения ротора от 4000 до 4242 об/мин в течение 1 или 2,5 мин.

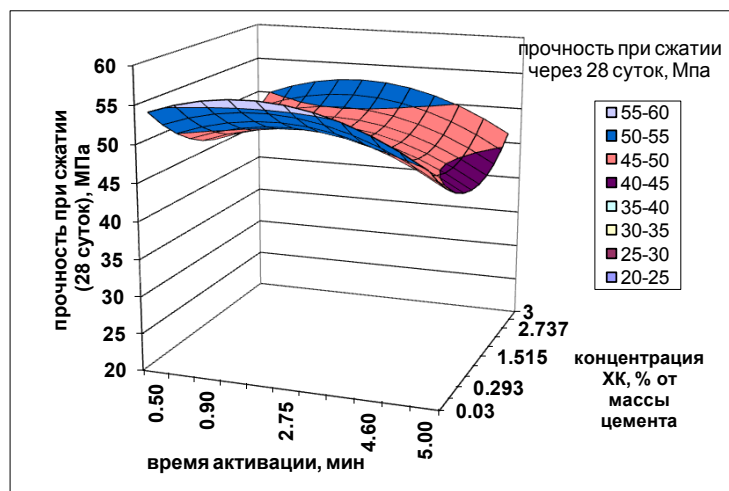


Рисунок 3.2.2.1. Зависимость предела прочности цементного камня при сжатии от времени активации и концентрации хлорида кальция при частоте вращения ротора 4200 об/мин

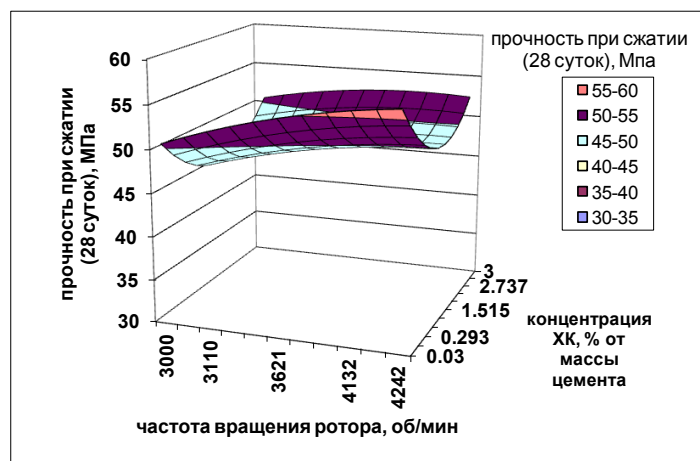


Рисунок 3.2.2.2. Зависимость предела прочности цементного камня при сжатии от частоты вращения ротора и концентрации хлорида кальция при времени активации 2 мин 45 сек

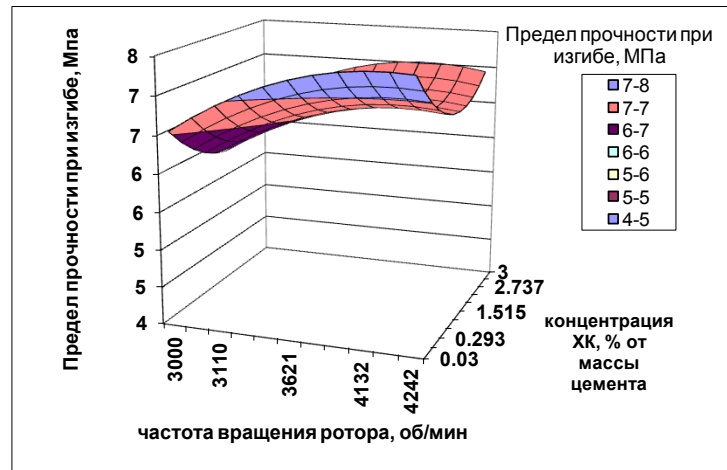


Рисунок 3.2.2.3. Зависимость предела прочности цементного камня при изгибе от частоты вращения ротора и концентрации хлорида кальция при времени активации 2 мин 45 сек

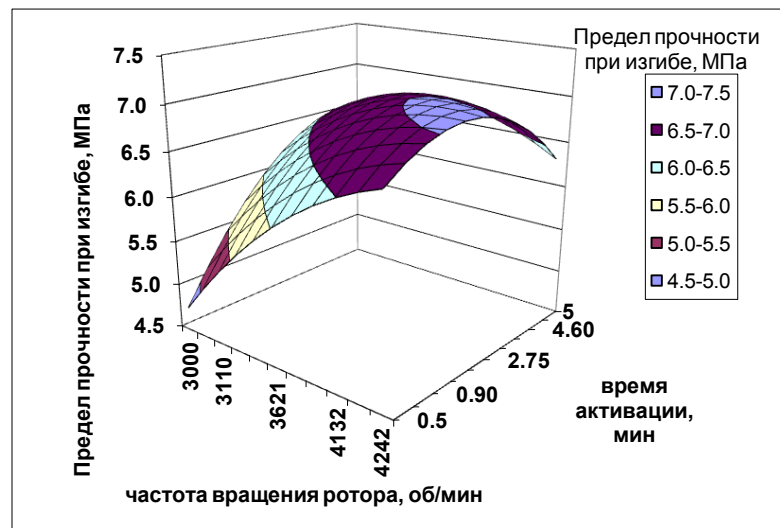


Рисунок 3.2.2.4. Зависимость предела прочности цементного камня при изгибе от частоты вращения ротора и времени активации при количестве хлорида кальция 0,08% от массы цемента

Сопоставление поверхностей, представленных на рисунках 3.2.2.2 и 3.2.2.3, показало, что данные поверхности имеют практически одинаковую форму. При этом наибольший предел прочности как при сжатии, так и при изгибе достигается при высоких скоростях вращения ротора.

Таким образом, на основании уравнений регрессии можно выбрать рациональные значения концентраций хлорида кальция и технологических параметров процесса активации: количество добавки от 0,03 до 0,1 % массы цемента, частота вращения ротора от 4000 до 4242 об/мин, продолжительность обработки от 1,5 до 2 мин.

Совместное влияние снижения количества добавки за счет применения ММА оценивали по морозостойкости бетона, затворенного раствором, обработанным в режимах, соответствующих плану трехфакторного эксперимента ОЦКП. Исходные данные для построения математической модели представлены в таблице А.2 прил. В результате статистической обработки было получено уравнение регрессии для описания морозостойкости Y_{mc} , все коэффициенты которого оказались значимыми (таблица Б.2 прил.):

$$Y_{mc} = 214,61 + 2,164x_1 + 1,398x_2 + 9,544x_3 - 5,187x_1x_2 - 9,437x_1x_3 + 2,937x_2x_3 + 19,156x_1^2 - 4,094x_2^2 + 12,829x_3^2 \quad (3.2.2.6)$$

Полученное уравнение адекватно описывает зависимость морозостойкости от концентрации хлорида кальция и режима активации, поскольку, согласно данным таблицы 3.2.2.4, расчетный F -критерий меньше табличного.

Таблица 3.2.2.4 – Оценка адекватности уравнения (3.2.2.6), описывающего морозостойкость мелкозернистого бетона на ММА растворах ХК

Характеристика	Значение	
Дисперсия воспроизводимости	10,667	
Дисперсия адекватности	24,555	
Степени свободы	5	15
Уровень значимости	0,05	
Табличный F -критерий	2.5437	
Расчетный F -критерий	2,302	

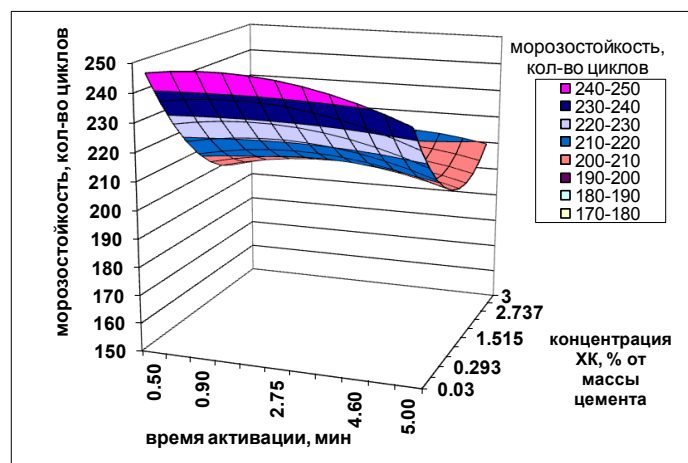


Рисунок 3.2.2.5 – Зависимость морозостойкости мелкозернистого бетона от времени активации и концентрации добавки при частоте вращения ротора 4000 об/мин

Как видно по рисунку 3.2.2.5, наибольшей морозостойкостью обладали образцы мелкозернистого бетона, приготовленные на ММА воде, содержащей от 0,03 до 0.1 % от массы цемента добавки. Следует отметить, что морозостойкость МЗБ на ММА растворе ХК в 1,3 раза превышает морозостойкость контрольного образца.

3.2.3. Влияние режимов механомагнитной активации и концентрации тиосульфата натрия на сроки схватывания цементного теста

Совместное влияние режимов активации и количества тиосульфата натрия на сроки схватывания цементного теста изучали с использованием метода планирования эксперимента. Были построены математические модели на основе трехфакторных планов второго порядка Бокса-Бенкена [311], поскольку данный план не требует большого количества опытов. Исходные данные для статистической обработки приведены в таблице А.3 прил.

После обработки опытных данных были получены регрессионные уравнения для сроков начала и окончания схватывания ($Y_{\text{нс}}$ и $Y_{\text{кс}}$, соответственно) цементного теста с учетом только значимых коэффициентов (см. таблицу Б.3 прил.):

$$Y_{\text{нс}} = 167 - 5,625x_2 - 14,375x_3 - 9,75x_1^2 - 5x_2x_3 \quad (3.2.3.1)$$

$$Y_{\text{кс}} = 354 - 11,875x_1 - 21,875x_3 - 15,75x_1^2 - 19,5x_2^2 + 19,25x_3^2 - 12,5x_1x_3 \quad (3.2.3.1)$$

Оценку адекватности полученных уравнений производили на основании F-критерия [311]:

$F = \frac{S_{(y_0)}}{S_{(y)}} > 1$, где $S_{(y_0)}$ - среднеквадратическое отклонение на нулевом уровне; $S_{(y)}$ - среднеквадратическое отклонение расчетных и экспериментальных данных.

В нашем случае для начала схватывания $F = \frac{4,4721}{2,3936} = 1,868 > 1$, и модель адекватна; для окончания схватывания $F = \frac{9,618}{3,75} = 2,565 > 1$, и модель адекватна.

На рисунках 3.2.3.1 и 3.2.3.2 представлены поверхности отклика, аппроксимирующего начало схватывания.

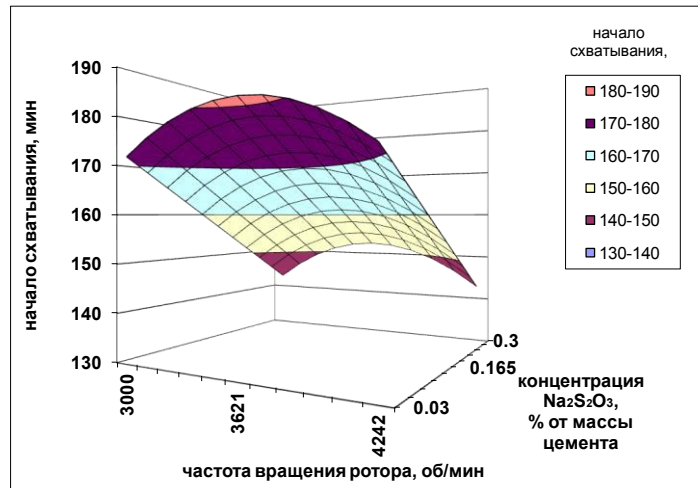


Рисунок 3.2.3.1 – Зависимость начала схватывания от частоты вращения ротора и концентрации тиосульфата натрия при продолжительности активации 2 мин 45 сек

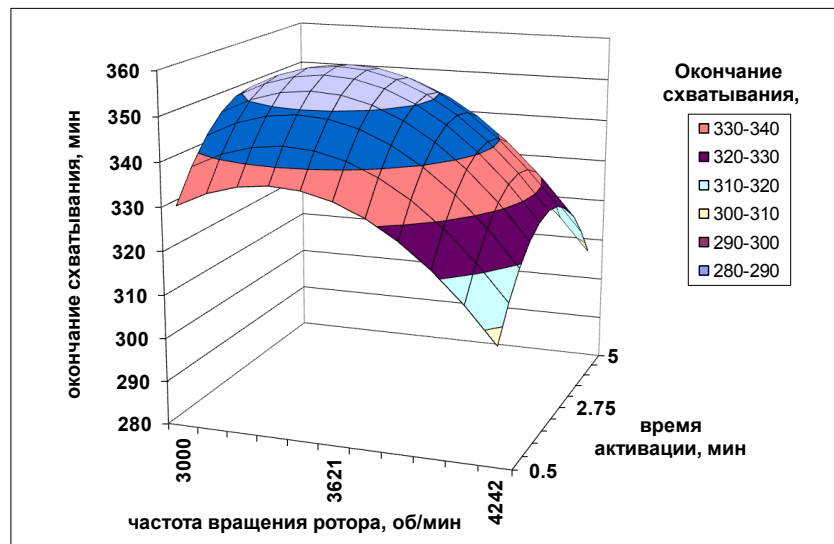


Рисунок 3.2.3.2 – Зависимость окончания схватывания от частоты вращения ротора и времени активации при концентрации тиосульфата натрия 0,165 % от массы цемента

Графические зависимости, приведенные на рисунках 3.2.3.1 и 3.2.3.2, демонстрируют тот факт, что с увеличением частоты вращения ротора цементное тесто схватывается и твердеет быстрее. Отрицательные коэффициенты при x_3 означают, что увеличение концентрации добавки ведет к сокращению начала и окончания схватывания, поэтому проследить вклад каждого из факторов (концентрации и частоты вращения ротора) не представляется возможным.

3.2.4. Влияние режимов механомагнитной активации и концентрации тиосульфата натрия на прочностные показатели цементного камня и морозостойкость мелкозернистого бетона

Исходные данные для построения математических моделей приведены в таблице А.4 прил. Исследование морозостойкости проводили образцах МЗБ состава: на 1 м³: портландцемент – 310 кг, песок – 1740 кг, вода – 120 л, тиосульфат натрия – в соответствии с планом эксперимента. Обработка экспериментальных данных дала уравнения, описывающие предел прочности при сжатии (3.2.4.1) и предел прочности при изгибе (3.2.4.2), которые с учетом только значимых коэффициентов (см. таблицу Б.4 прил.) имеют вид:

$$1) Y_{\text{прсж}} = 45,68 + 3,2x_1 + 0,6125x_2 + 0,6375x_3 - 3,5025x_1^2 - 1,0775x_2^2 - 1,95x_1x_2 \quad (3.2.4.1)$$

$$2) Y_{\text{приз}} = 6,712 + 0,47125x_1 + 0,09375x_2 + 0,0925x_3 - 0,5135x_1^2 - 0,1585x_2^2 - 0,2855x_1x_2 \quad (3.2.4.2)$$

$$3) Y_{\text{мс}} = 279,2 + 12,625x_1 - 21,25x_3 - 14,35x_2^2 - 10,5x_1x_2 - 8,75x_1x_3 \quad (3.2.4.3)$$

Для уравнения (3.2.4.1) $F = \frac{0,7259}{0,3345} = 2,1704 > 1$, и модель адекватна. Для уравнения (3.2.4.2) $F = \frac{0,10616}{0,04798} = 2,2126 > 1$, и модель также адекватна. Уравнение (3.2.4.3) адекватно, поскольку $F = \frac{7,5961}{4,9603} = 1,5314 > 1$. На рисунках 3.2.4.1 и 3.2.4.2 представлены поверхности откликов, характеризующих прочностные показатели цементного камня.

По рисунку 3.2.4.1 видно, что при изменении концентрации на области планирования (от 0,03 до 0,3 % массы цемента) предел прочности проходит через максимум. На прочность при изгибе (см. рисунок 3.2.4.2) концентрация оказывает незначительное влияние по сравнению с частотой вращения ротора. Следовательно, можно утверждать только то, что механоактивация в интенсивном режиме способствует повышению прочности цементного камня.

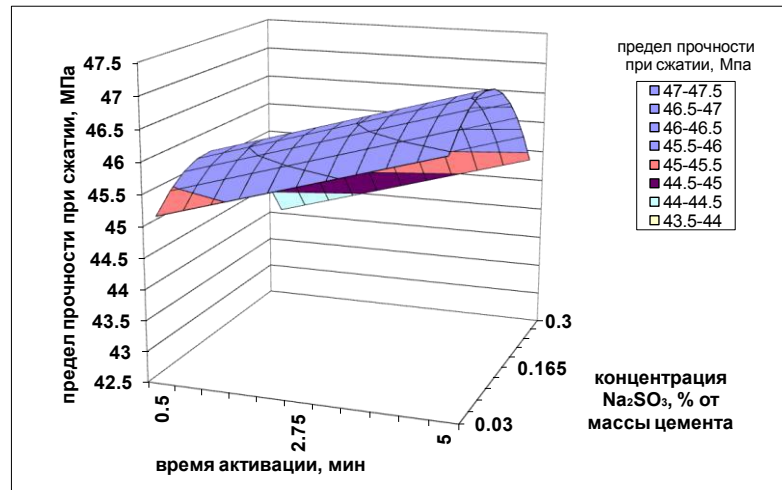


Рисунок 3.2.4.1 – Зависимость предела прочности при сжатии от времени активации и концентрации тиосульфата натрия при частоте вращения ротора 4000 об/мин

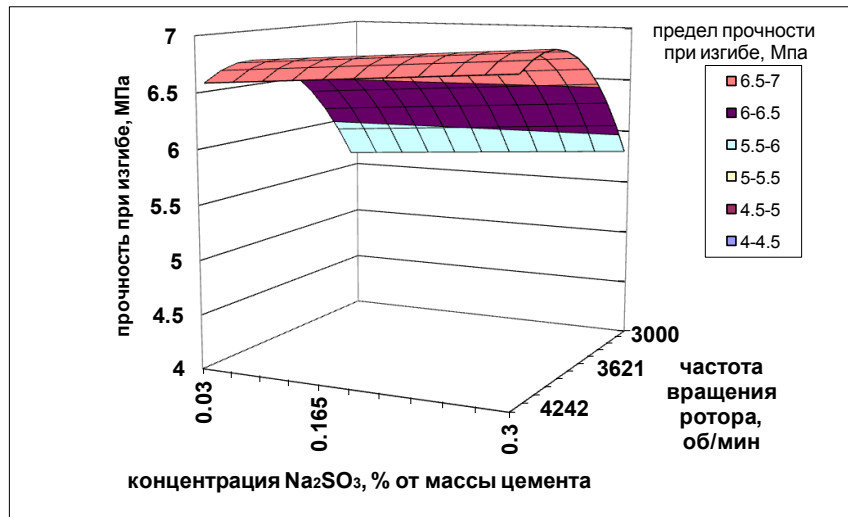


Рисунок 3.2.4.2 – Зависимость предела прочности при изгибе от частоты вращения ротора и концентрации тиосульфата натрия при времени активации 2 мин 45 сек

В уравнении (3.2.4.3) коэффициент перед x_3 отрицателен, что указывает на некоторое уменьшение морозостойкости с повышением количества добавки. Поскольку повышение концентрации оказывает на отклики неоднозначное и несколько противоречивое действие, дальнейшую оптимизацию проводили с помощью обобщенного критерия D [308]:

$$D = \sqrt[m]{\prod_{u=1}^m d_u}, \quad (3.2.4.4)$$

где d_u – частные функции желательности; m – число параметров (откликов); $u=1, \dots, m$.

Частные функции желательности d_u переводят натуральные значения откликов в шкалу желательности, которая представляет собой единую безразмерную числовую шкалу, определенную в интервале от 0 до 1 [308]. Перевод в шкалу желательности осуществляется при помощи безразмерных переменных ξ_u , вычисляемых по формулам:

$$\xi_u = \begin{cases} \frac{y_u - y_{u \min}}{y_{u \max} - y_{u \min}}, & \text{если желательно увеличение отклика} \\ \frac{y_{u \max} - y_u}{y_{u \max} - y_{u \min}}, & \text{если желательно уменьшение отклика} \end{cases}, \quad (3.2.4.5)$$

где $y_{u \min}$ и $y_{u \max}$ – соответственно наихудшее и наилучшее значения каждого u -го отклика. Значения частных функций желательности вычисляли, используя функции Харрингтона:

$$d_u = \exp(-\exp(-\xi_u)) \quad (3.2.4.6)$$

Наибольшее значение обобщенного критерия $D = 0,623$ достигалось при $v = 4120$ об/мин, $t = 2,2$ мин и $C = 0,08\%$ от массы цемента. Близкое к оптимальному значение $D = 0,612$ имело место при $v = 3710$ об/мин, $t = 2,5$ мин и $C = 0,1\%$ от массы цемента. Следовательно, в качестве рекомендуемых параметров проведения процесса активации были приняты следующие значения: частота вращения ротора от 3700 до 4100 об/мин, продолжительность активации от 2 до 2,5 мин., количество тиосульфата натрия от 0,08 до 0,1 % от массы цемента. При соблюдении вышеуказанных режимов обеспечивается предел прочности при сжатии 46,3 МПа, при изгибе – 6,8 МПа, морозостойкость – 295 циклов замораживания-оттаивания, начало схватывания наступает через 160 минут, а окончание – через 335 минут после затворения. Применение тиосульфата натрия в количестве 0,3 % от массы цемента без активации позволяло получить цементный камень, характеризующийся пределами прочности при сжатии 45,2 МПа и при изгибе 6,2 МПа, цементное тесто начинало схватываться через 165 минут, а заканчивало через 340 минут.

Таким образом, применение механомагнитной активации позволило снизить количество добавки с 0,3 до 0,08 % от массы цемента без потери ее функциональности.

3.2.5. Изучение кинетики набора прочности мелкозернистого бетона на MMA растворах хлорида кальция и тиосульфата натрия

Исследование предела прочности мелкозернистого бетона при сжатии и при изгибе проводилось на образцах-балочках размерами 40x40x160 мм. Изучение влияния выбранных добавок, а также механомагнитной активации растворов затворения, приготовленных на их основе, на прочностные свойства мелкозернистого бетона проводилось на стандартных образцах с осадкой конуса 2–4 см. Механомагнитная активация растворов добавок осуществлялась в роторно-пульсационном аппарате в периодическом режиме в течение 150 сек. При частоте вращения ротора 4000 об/мин и напряженности магнитного поля 140 кА/м. Результаты экспериментов представлены на рисунках 3.2.5.1 и 3.2.5.2.

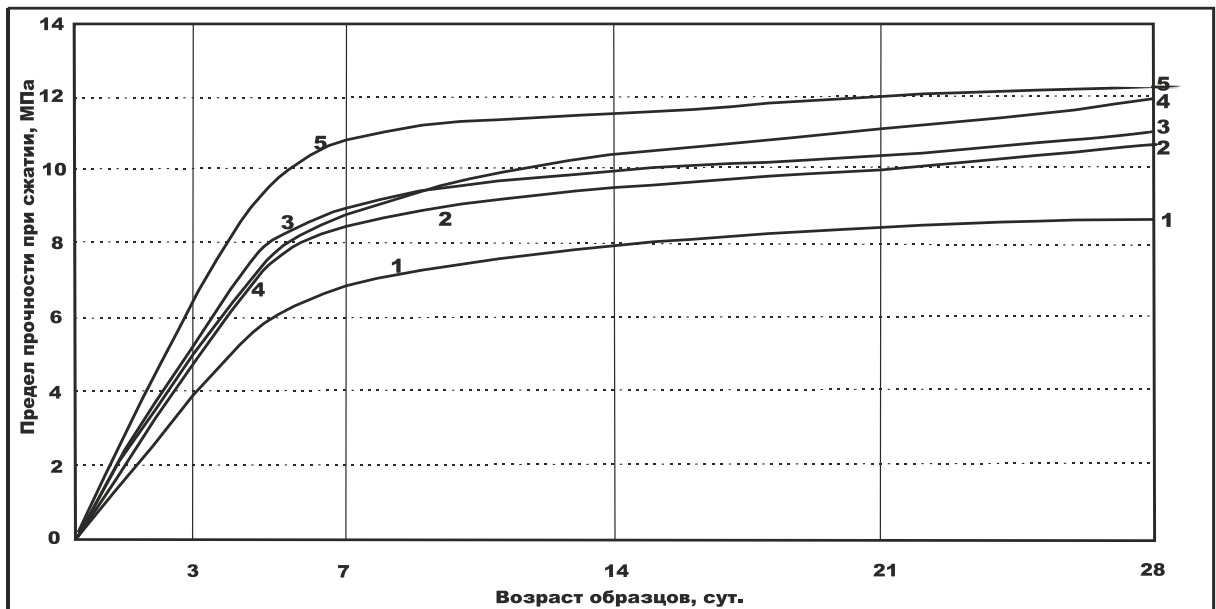


Рисунок 3.2.5.1 – Предел прочности при сжатии образцов мелкозернистого бетона, приготовленного на водных растворах функциональных добавок, в разные сроки твердения: 1- контрольный (без добавок и без MMA); 2- $Na_2S_2O_3$ (0,3% массы цемента, без MMA); 3- $Na_2S_2O_3$ (0,08% массы цемента + MMA); 4- $CaCl_2$ (3% массы цемента, без MMA); 5- $CaCl_2$ (0,1% массы цемента + MMA)

По данным рисунка 3.2.5.1, введение химических добавок в состав бетона во всех случаях приводит к повышению прочности при сжатии, причем образцы, приготовленные на механоактивированных растворах, показывают большую прочность по сравнению с контрольным образцом и с образцами, затворенными на не активированных растворах во все сроки твердения. Наибольшие значения предела прочности при сжатии бетона достигаются при активации раствора хлорида кальция с концентрацией 0,1 % массы цемента. Эффект от механомагнитной активации наиболее ярко выражен для раствора хлорида кальция, поскольку при всех сроках твердения бетона рост прочности опережает рост прочности не активированного образца в 1,44 раза. Для тиосульфата натрия характерным является увеличение темпа набора прочности на более поздних сроках твердения. Так, в 7-суточном возрасте механомагнитная активация почти не давала ощутимого эффекта (наблюдаемое увеличение темпа составляло всего 1,06 раза по отношению к не активированному образцу), в 14-суточном возрасте прочность образца на ММА растворе выросла в 1,23 раза. Однако уже в 28-суточном возрасте прочность выросла в 1,43 раза, что вполне сопоставимо с приростом прочности образца на ММА растворе хлорида кальция (1,44 раза в 28-суточном возрасте).

Введение тиосульфата натрия в состав мелкозернистого бетона практически не изменяет кинетику набора прочности при изгибе (см. рисунок 3.2.5.2), но несколько замедляет рост прочности при сжатии в 14-суточном возрасте. Применение механомагнитной активации раствора тиосульфата натрия перед затворением цементного теста приводит к значительному росту прочности при сжатии и при изгибе, особенно во второй половине проектного возраста (от 14 до 28 суток). Применение хлорида кальция увеличивает темпы прироста прочности при изгибе по сравнению с контрольным образцом, в то время как темпы прироста прочности при сжатии практически не изменяются. Предварительная механомагнитная активация 0,1 %-ного раствора хлорида кальция привела к значительному приросту прочности при изгибе в срок от 7 до 14 дней и небольшому увеличению прочно-

сти при сжатии в сроки от 7 до 28 суток. Такой характер роста прочности в сочетании с общим увеличением прочности при сжатии на 44% и при изгибе на 73% свидетельствует об ускорении темпов набора прочности в ранние сроки твердения.

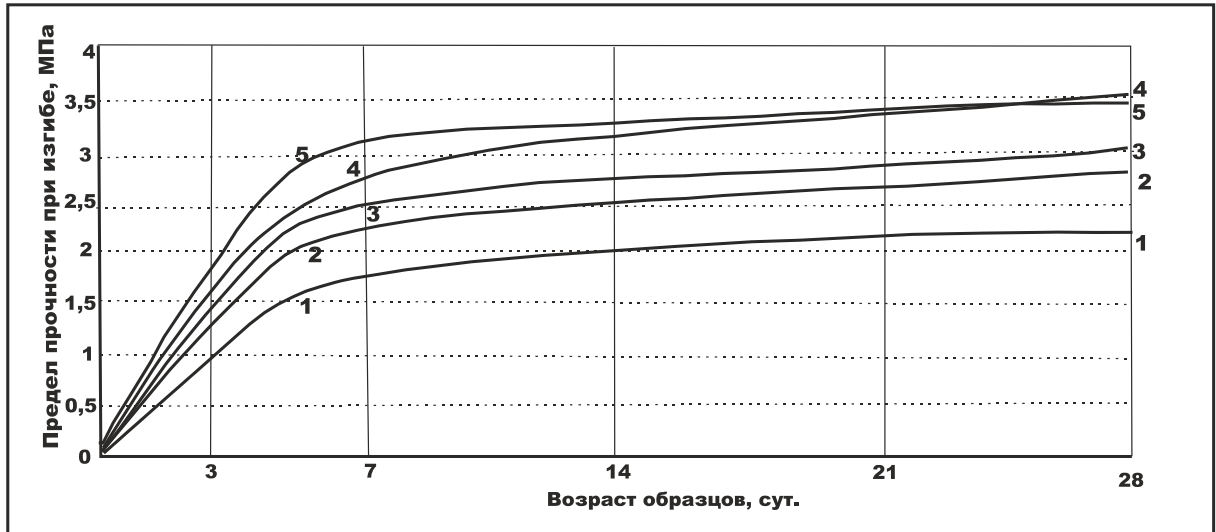


Рис. 3.2.5.2 – Предел прочности при изгибе образцов мелкозернистого бетона, приготовленного на водных растворах функциональных добавок, в разные сроки твердения: 1- контрольный (без добавок и без MMA); 2- $Na_2S_2O_3$ (0,3% массы цемента, без MMA); 3- $Na_2S_2O_3$ (0,08% массы цемента + MMA); 4- $CaCl_2$ (3% массы цемента, без MMA); 5- $CaCl_2$ (0,1% массы цемента + MMA)

Полученные результаты свидетельствуют о глубоких качественных изменениях в структурообразовании цементного камня. Можно предположить, что проведение механомагнитной активации воды затворения, содержащей добавку, способствует более полной гидратации цемента и образованию плотной однородной структуры бетона. Одним из показателей, косвенно характеризующих плотность композита, является водопоглощение, в связи с чем был проведён сопоставительный анализ водопоглощения образцов мелкозернистых бетонов, приготовленных на активированных и не активированных растворах функциональных добавок. Образцы естественного твердения выдерживали в нормально-влажных условиях в течение 7, 14 и 28 суток, а затем подвергали испытанию в соответствии с действующими стандартами. Результаты выполненных экспериментов приведены в таблице 3.2.5.1.

Таблица 3.2.5.1 – Изменение во времени водопоглощения мелкозернистого бетона, затворённого на активированных добавках

	Водопоглощение мелкозернистого бетона, %, при времени твердения		
	7 суток	14 суток	28 суток
Контрольный образец	13	11,66	8,22
$Na_2S_2O_3(0,3 \%)$	12	7,98	6,66
$CaCl_2(3 \%)$	12,8	6,48	5,8
$Na_2S_2O_3(0,08 \%)$ +ММА*	10	7,12	5,4
$CaCl_2(0,1 \%)$ +ММА*	11,7	6,27	4,99

Сопоставление данных, приведенных в таблице 3.2.5.1, позволило установить, что образцы мелкозернистого бетона, приготовленные на активированном водном растворе тиосульфата натрия или хлорида кальция уменьшенной концентрации (0,08 и 0,1 % массы цемента, соответственно), имеют меньшее водопоглощение (5,4 % и 4,99 %), чем образцы, приготовленные на не активированных растворах (6,66 % и 5,4 %). Таким образом, в результате активации водопоглощение снизилось в среднем от 13 до 15%. По сравнению с контрольным образцом (8,22 %) водопоглощение снизилось от 30 до 35%.

Водопоглощение и морозостойкость в значительной мере определяют долговечность бетона. Эти свойства во многом зависят от поровой структуры бетона, улучшая которую можно повысить марку бетона водонепроницаемости [312-314].

С целью проверки предположения о том, что снижение водопоглощения в данном случае произошло за счет уменьшения среднего размера пор и количества открытых пор, доступных для воды, было проведено специальное исследование пористости цементного камня.

Оценка пористости и удельной поверхности образцов цементного камня осуществлялась методом низкотемпературной (77°K) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA Series 1200e. Площадь удельной поверхности вычисляли по уравнению БЭТ [315, 316]. Общий объем пор в анализируемых материалах и распределение пор по размерам определяли с

применением модели ВЖН (Баррета, Джойнера и Халенды) [317].

В таблице 3.2.5.2 приведены результаты, характеризующие изменение поровой структуры цементного камня, приготовленного на дистиллированной воде (образец №1, контрольный) и приготовленного на механоактивированном растворе хлорида кальция с концентрацией 0,032 моль/л, что соответствует 0,1% от массы цемента (образец №2, экспериментальный). На рисунке 3.2.5.3 продемонстрирован ход изотерм адсорбции и десорбции азота при изменении давления паров азота P/P_0 для образца 1. Полученные для исследуемых объектов изотермы адсорбции азота относятся к IV типу по классификации IUPAC [318]. Такой вид изотерм характерен для твердых тел, имеющих мезопоры по классификации Дубинина [316], с. 186]. Наблюдающийся при этом резкий подъем сорбционной кривой при значениях P/P_0 , близких к 1, указывает на наличие в образце крупных пор.

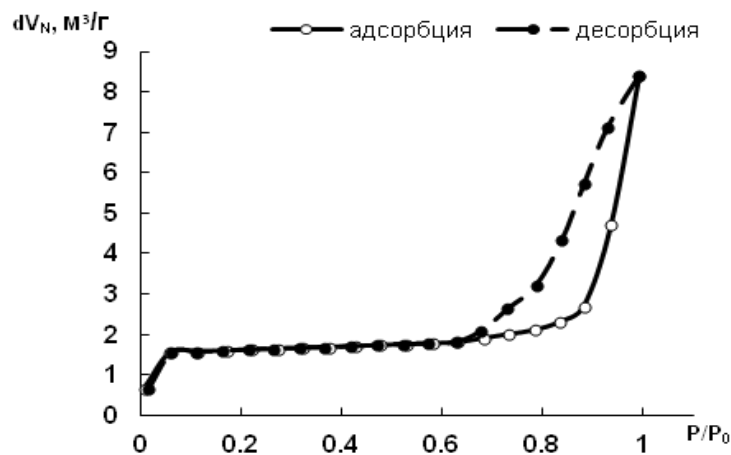


Рисунок 3.2.5.3 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на образце цементного камня №1: dV_N – объем сортируемого и десорбируемого азота, м³/г; P/P_0 – изменение давления паров азота

Площадь удельной поверхности, рассчитанные по изотермам адсорбции-десорбции азота на изучаемых образцах, в результате применения ММА сократилась в 2,23 раза (по методу ВЕТ) и в 1,68 раза (по методу ВЖН). Поскольку результаты расчетов, выполненных по различным моделям, согласуются между собой, можно признать полученные данные достоверными. Это дает право утверждать, что использование механомагнитоактивированных растворов, содержащих уменьшенное в 30 раз количество хлорида кальция, приводит к сокращению пло-

щади удельной поверхности в 1,7—2 раза и к сокращению суммарного объема пор в 1,6 раз.

Таблица 3.2.5.2 – Характеристики поровой структуры образцов цементного камня

Номер образца	Площадь удельной поверхности, $S_{уп}$, м ² /г		Суммарный объем пор, $V_{п}$, см ³ /г
	по методу ВЕТ	по методу ВЖ	
1	1,941	4,169	0,0130
2	0,869	2,485	0,0083

Представляет интерес анализ распределения показателей $S_{уп}$ и $V_{п}$ по размеру пор (D , нм), представленные на рисунке 3.2.5.4. В контрольном образце диапазон диаметра пор составляет от 3 до 160 нм, в экспериментальном – от 3 до 90 нм. При этом различия показателей пористости проявляются более существенно по мере увеличения размера пор.

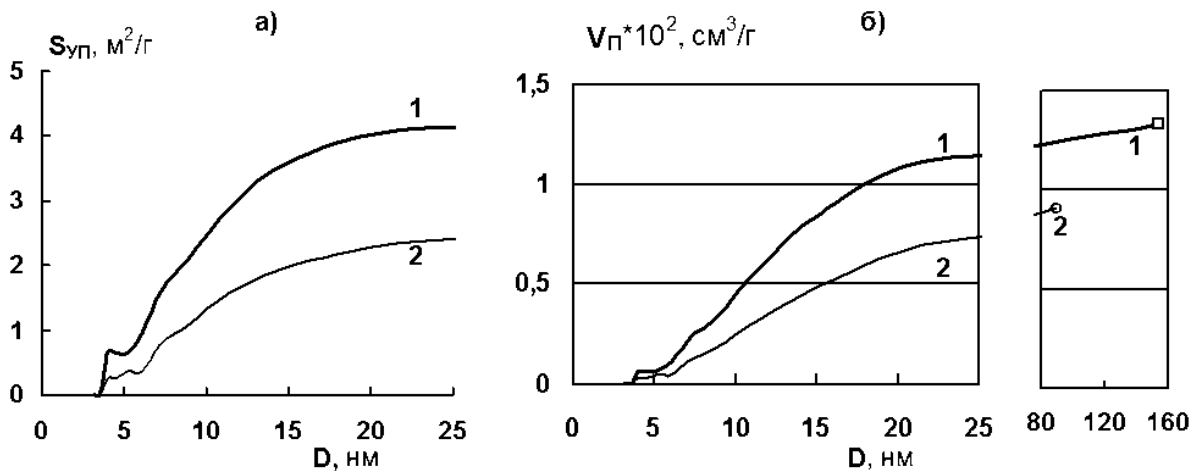


Рисунок 3.2.5.4. Диаграммы распределения по размеру пор (D , нм) величин удельной поверхности ($S_{уп}$, м²/г) (а) и порового объема ($V_{п}$, м³/г) (б) в образцах цементного камня 1 и 2

Вклад пор разного диаметра в величину показателей пористости оценивали с помощью дифференциальных характеристик, приведенных на рисунке 3.2.5.5. Кривая 1 на рисунках 3.2.5.5,а и 3.2.5.5,б имеет три максимума, следовательно, в контрольном образце доминирующий вклад обеспечивают поры диаметром 4 нм, а также $7,0 \pm 1,0$ и $11,5 \pm 1,5$ нм. В экспериментальном образце на фоне снижения амплитуды указанных размерных экстремумов наблюдается появление дополни-

тельной полосы доминантного размера пор $5,0 \pm 0,5$ нм.

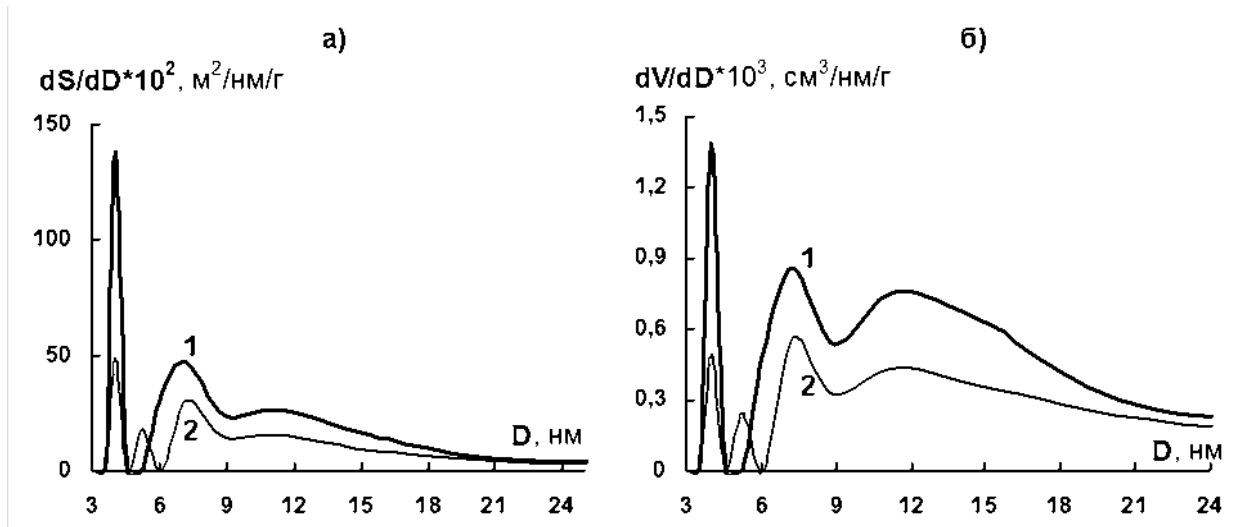


Рисунок 3.2.5.5 – Дифференциальные кривые распределения по размеру пор удельной поверхности ($dS_{уП}/dD$, $см^2/нм/г$) (а) и объема поровых пространств ($dV_{П}/dD$, $см^3/нм/г$) (б) в образцах цементного камня №1 и №2

Таким образом, использование ММА растворов хлорида кальция обеспечивает снижение интегральных показателей пористости формируемого цементного камня за счет уменьшения величины максимального диаметра пор в 1,8 раза (со 160 нм до 90 нм), а также за счет выравнивания распределения по размеру пор показателей удельной поверхности и объема поровых пространств. Такая оптимизация порового пространства способствует повышению механической прочности материала.

3.3. Выбор оптимальных параметров механомагнитной активации воды с органическими добавками

Физико-механические свойства цементных систем – цементного теста, цементного камня и бетона зависят от технологических режимов проведения процесса ММА, а также от концентрации добавок. Поскольку органические и неорганические добавки различаются по своему механизму действия, необходимо осуществлять выбор рациональных параметров активации для каждой добавки.

3.3.1. Влияние технологических режимов ММА и концентрации С-3 на сроки схватывания цементного теста и прочность цементного камня

Выявление связи режимов обработки и концентрации водных растворов суперпластификатора С-3 осуществляли, как и в случае использования активированных растворов электролитов, на основании статистической обработки экспериментальных данных методом планирования экспериментов. Опытные данные в соответствии с трехфакторным ОЦКП представлены в таблице А.5 прил.

По данным экспериментов были получены следующие зависимости для расхода воды затворения $Y_{рв}$, сроков начала $Y_{нс}$ и окончания $Y_{кс}$ схватывания и предела прочности при сжатии $Y_{прсж}$ с учетом только значимых регрессионных коэффициентов:

$$1) Y_{рв} = 26,0037 - 1,83x_1 - 0,259x_2 - 0,2048x_3 + 0,48x_1x_2 + 0,629x_1x_3 - 0,104x_2x_3 - 0,221x_1^2 - 0,188x_2^2 \quad (3.3.1.1)$$

$$2) Y_{нс} = 95,20 + 12,31x_1 + 2,31x_2 + 2,90x_3 - 3,17x_1x_2 - 6,92x_1x_3 - 1,25x_2x_3 - 3,42x_1^2 \quad (3.3.1.2)$$

$$3) Y_{кс} = 376,56 - 20,72x_1 - 1,14x_2 - 20,71x_3 + 2,08x_1x_2 + 27,01x_1x_3 + 2x_2x_3 - 18,54x_2^2 \quad (3.3.1.3)$$

$$4) Y_{прсж} = 47,664 + 3,207x_1 + 0,557x_2 - 0,55x_3 - 0,929x_1x_2 - 1,696x_1x_3 - 0,504x_2x_3 + 1,77x_1^2 - 0,158x_3^2 \quad (3.3.1.4)$$

Оценки значимости коэффициентов регрессии и адекватности уравнений (3.3.1.1)-(3.3.1.4) приведены в таблице Б.5 прил. После оценки моделей по критерию Фишера все модели были признаны адекватными (см. таблицу В.1 прил.).

Невысокая скорость обработки жидкости затворения и увеличение количества добавки приводят к перерасходу воды (см. рисунок 3.3.1.1).

Значительный наклон поверхности (угол α), представленной на рисунке 3.3.1.1, наглядно демонстрирует возможность уменьшения количества воды, необходимой для получения цементного теста нормальной густоты за счет повышения скорости вращения ротора. Небольшой наклон в сторону меньших концентраций (угол β) указывает на увеличение количества воды затворения при повы-

шении дозировки С-3 в активируемом растворе, что может быть связано с увеличением вязкости раствора вследствие обработки последнего в РПА. Оба фактора – частота вращения ротора и количество С-3 – действуют в противоположных направлениях.

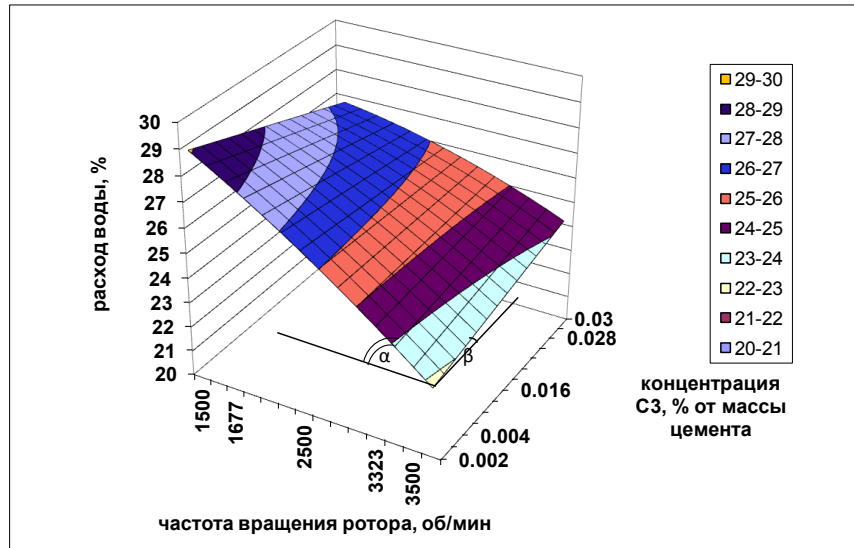


Рисунок 3.3.1.1 – Зависимость расхода воды для затворения цементного теста нормальной густоты от частоты вращения ротора и концентрации С-3 при продолжительности ММА 2 мин

Поверхности на рис. 3.3.1.2-3.3.1.4 демонстрируют возможность повышения предельной прочности цементного камня при значительном сокращении количества добавки в режиме ММА с высокой частотой вращения ротора. При средних скоростях активации (2500 об/мин) ощутимый прирост прочности можно получить, только увеличив продолжительность активации до 2,5...3 минут и сократив количество суперпластификатора 0,005...0,01% массы цемента (рис. 3.3.1.2). Обработка раствора С-3 с частотой вращения ротора 3000 об/мин уже в меньшей степени зависит от времени активации (рис. 3.3.1.3). Повышение угловой скорости до 3500 об/мин позволяет достичь наиболее высокой прочности образцов при снижении количества добавки (рис. 3.3.1.4), причем увеличение добавки снижает прочность, а увеличение частоты вращения ротора – повышает. При максимальной скорости обработки фактор времени действует значительно слабее.

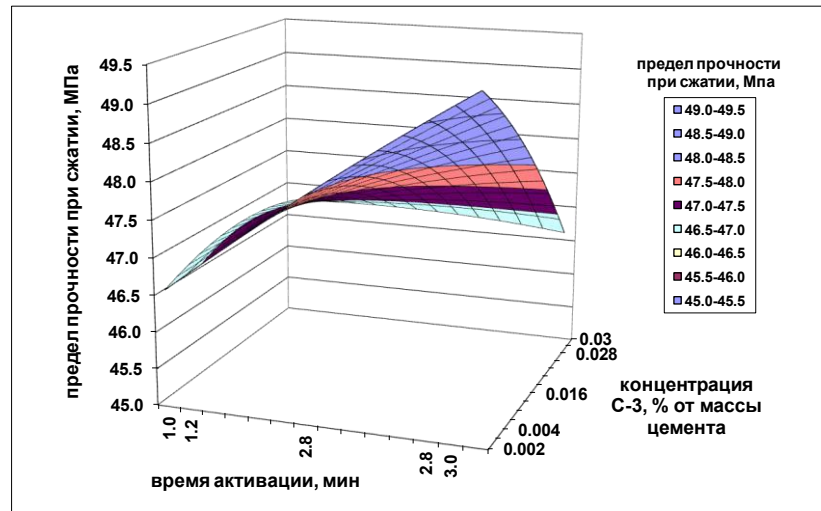


Рисунок 3.3.1.2 – Зависимость предельной прочности цементного камня при сжатии от времени активации и концентрации С-3 при частоте вращения ротора 2500 об/мин

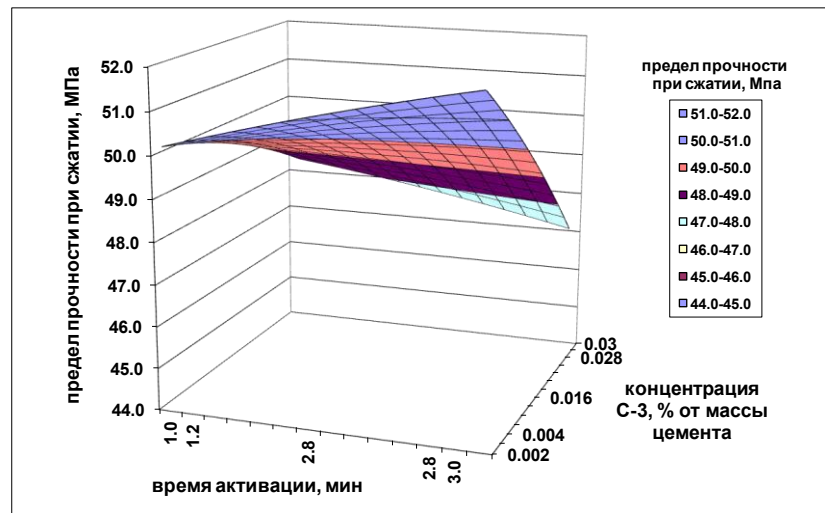


Рисунок 3.3.1.3 – Зависимость предельной прочности цементного камня при сжатии от времени активации и концентрации С-3 при частоте вращения ротора 3000 об/мин

Предельная прочность при сжатии слабо зависит от продолжительности активации и гораздо сильнее – от количества суперпластификатора (см. рисунок 3.3.1.4).

Чувствительность прочности к вариациям времени и скорости обработки свидетельствует о том, что жидкость затворения должна получить определенное количество энергии внешнего воздействия. Это количество энергии прямо пропорционально обоим факторам. Поэтому при низких оборотах требуется больше времени на активацию. Третий фактор – количество добавки – способствует снижению прочности, поэтому максимальная прочность при сжатии возможна при

низком содержании добавки и высокой скорости обработки.

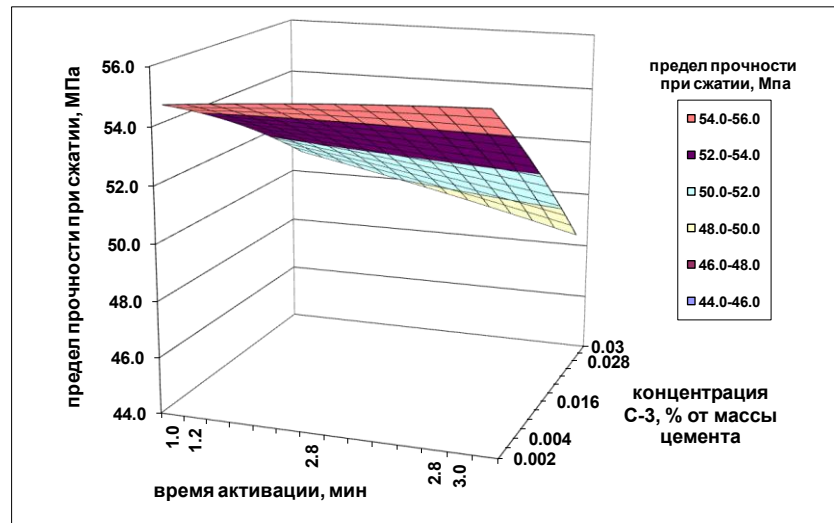


Рисунок 3.3.1.4 – Зависимость предельной прочности цементного камня при сжатии от времени активации и концентрации С-3 при частоте вращения ротора 3500 об/мин

Наибольшая прочность была достигнута при ММА с частотой вращения ротора от 3300 до 3500 об/мин и концентрации добавки от 0,002 до 0,005 % от массы цемента (см. рисунок 3.3.1.5).

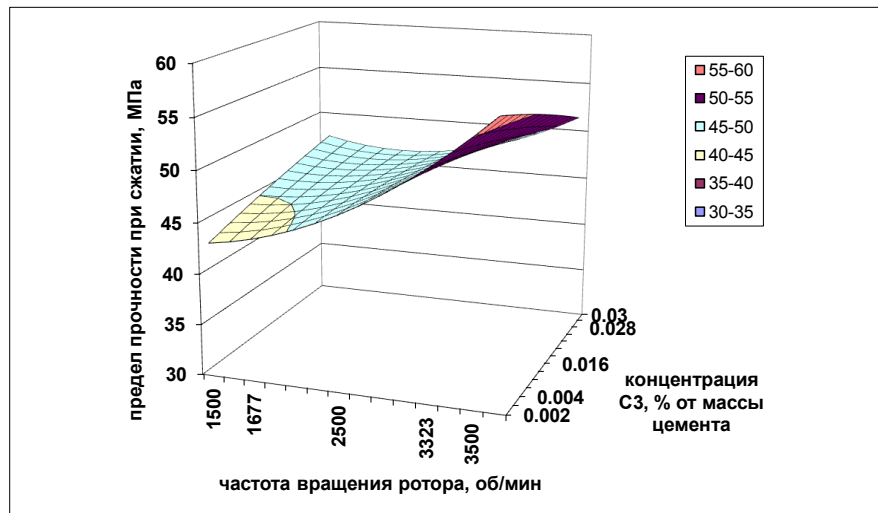


Рисунок 3.3.1.5 – Зависимость предела прочности при сжатии от частоты вращения ротора и количества С-3 при времени активации 2 мин

Такой выраженный характер зависимости предела прочности при сжатии от параметров активации является еще одним подтверждением возможности управления свойствами цементного камня путем приложения внешней механической энергии, позволяющей снизить содержание добавки в цементном композите.

3.3.2. Влияние технологических режимов ММА и концентрации ПВА на сроки схватывания цементного теста и прочность цементного камня

Характер влияния продолжительности и скорости активации, а также количества ПВА в активируемом растворе для затверения цементного теста определяли на основе обработки данных экспериментов, проводимых в соответствии с трехуровневым планом второго порядка Бокса-Бенкена. План экспериментов и значения откликов приведены в таблице А.6 прил.

После обработки исходных данных с применением метода планирования экспериментов были получены математические модели для откликов, представленных в таблице Б.6 прил., которые с учетом только значимых коэффициентов имеют вид:

$$1) Y_{\text{рв}} = 25,1 - 1,225x_1 - 0,75x_3 + 0,375x_1^2 + 0,825x_2^2 + 0,4125x_1x_2 \quad (3.3.2.1)$$

$$2) Y_{\text{нс}} = 100 + 10x_1 - 7,5x_1^2 - 12,5x_2^2 - 7,5x_3^2 - 6,25x_1x_2 \quad (3.3.2.2)$$

$$3) Y_{\text{кс}} = 406 - 8,125x_1 - 4,375x_2 - 16,25x_3 + 27,5x_1^2 + 61,25x_2^2 + 26,25x_3^2 - 13x_1x_3 - 24x_2x_3 \quad (3.3.2.3)$$

$$4) Y_{\text{прсж}} = 53,9 + 3,675x_1 + 0,4125x_2 + 0,6125x_3 - 0,925x_1^2 - 2,125x_2^2 - 1,45x_3^2 - 0,975x_1x_3 - 2,825x_2x_3 \quad (3.3.2.4)$$

В таблице Б.6 представлены данные, отражающие оценку значимости коэффициентов регрессии для каждого уравнения. Для оценки адекватности полученных уравнений определяли соотношения среднеквадратического отклонения в центре факторного пространства от среднего значения, найденного по результатам повторов, и среднеквадратического отклонения расчетных данных от экспериментальных. Результаты помещены в таблицу 3.3.2.1.

Поскольку F -критерий для всех откликов больше единицы, все математические модели можно считать адекватно описывающими рассматриваемые отклики.

По уравнениям регрессии были построены поверхности при фиксированном значении одного из трех факторов модели, представленные на рисунках 3.3.2.1-3.3.2.2.

Таблица 3.3.2.1 – Оценка адекватности уравнений (3.3.2.1)-(3.3.2.4)

Отклик	Среднеквадратическое отклонение на нулевом уровне $S_{(y_0)}$	Среднеквадратическое отклонение расчетных и экспериментальных данных $S_{(y)}$	Критерий $F = \frac{S_{(y_0)}}{S_{(y)}} > 1$
Расход воды затворения	0,3317	0,2958	1,121 > 1
Сроки начала схватывания цементного теста	5	4,3301	1,1547 > 1
Сроки окончания схватывания цементного теста	6,5192	5,6366	1,1566 > 1
Предел прочности при сжатии цементного камня	0,5147	0,4926	1,045 > 1

Для затворения цементного теста нормальной густоты требуется тем меньшее количество ММА воды, содержащей ПВА в количестве 0,055% массы цемента, чем выше скорость обработки (см. рисунок 3.3.2.1). Сроки начала схватывания могут быть увеличены, если активацию проводить в течение не более 2 мин (см. рисунок 3.3.2.2,а). Такое же время активации, согласно рисунку 3.3.2.2,б, позволяет сократить сроки конца схватывания.

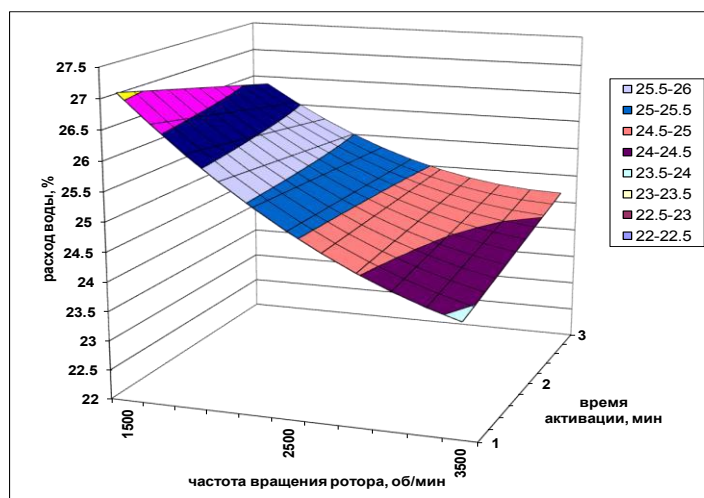


Рисунок 3.3.2.1. Зависимость расхода воды для затворения цементного теста нормальной густоты от режимов активации при концентрации ПВА 0,055% от массы цемента

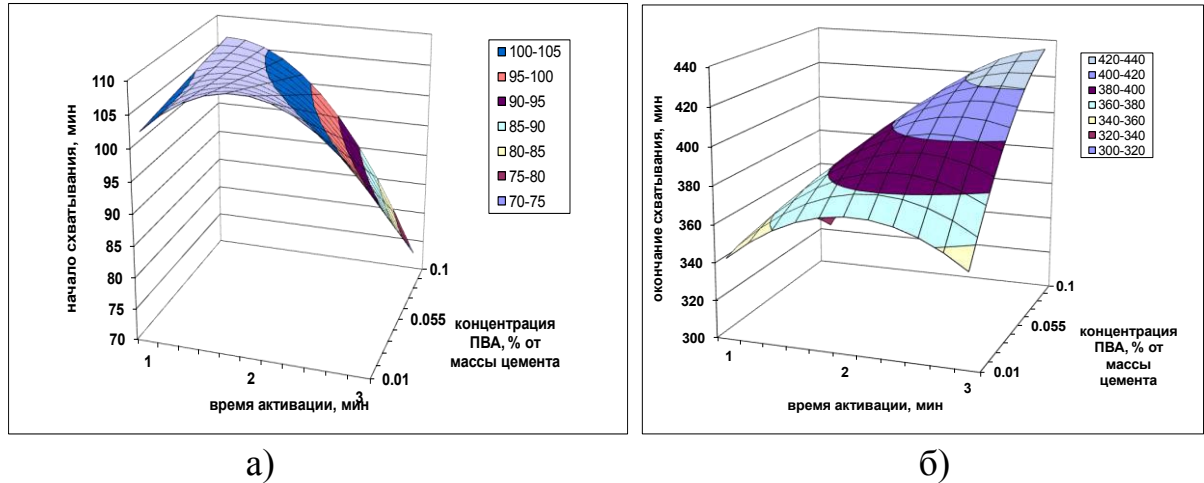


Рисунок 3.3.2.2. Зависимость сроков начала (а) и окончания (б) схватывания от времени активации и концентрации ПВА

Время активации оказывает значительное влияние на предельную прочность цементного камня при сжатии (рисунок 3.3.2.4). Для обеспечения наивысшей прочности образцов необходимо проводить ММА в течение полутора-двух минут. Предел прочности увеличивается пропорционально скорости обработки раствора, а при изменении концентрации ПВА проходит через максимум в области от 0,05 до 0,07% массы вяжущего.

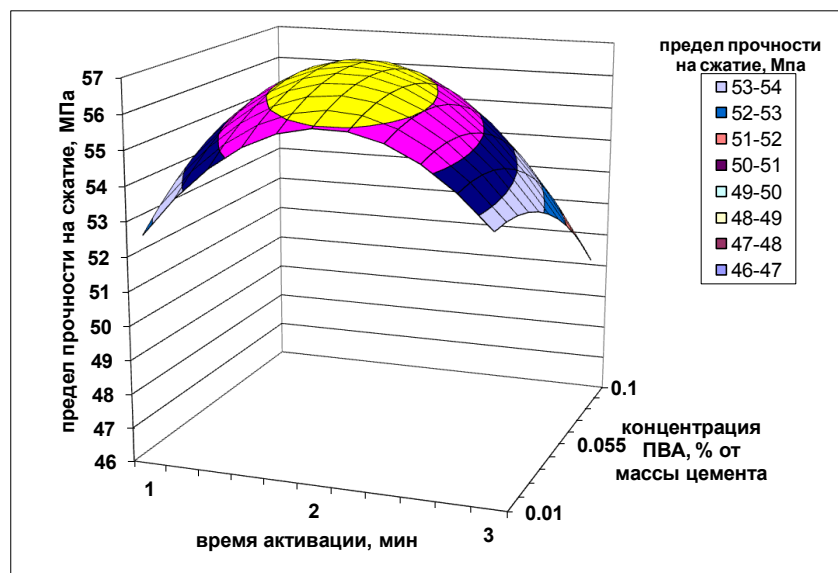


Рисунок 3.3.2.4 – Зависимость предела прочности при сжатии от продолжительности активации и концентрации ПВА при частоте вращения ротора 3200 об/мин

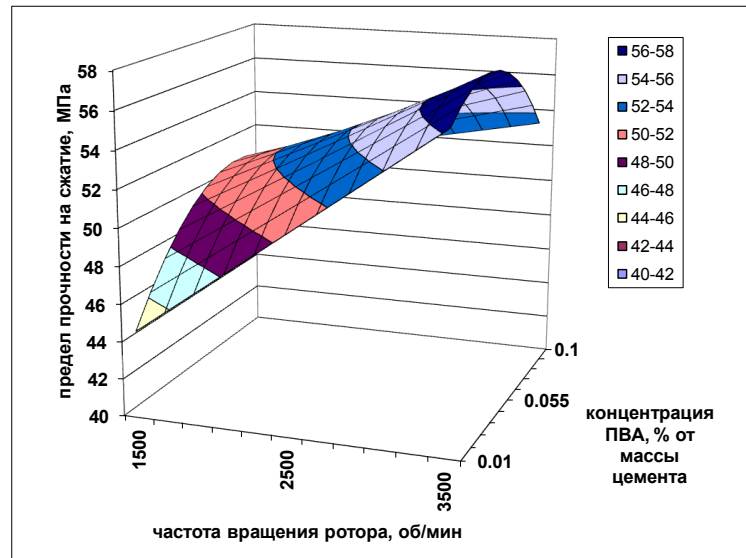


Рисунок 3.3.2.5 – Зависимость предельной прочности цементного камня при сжатии от частоты вращения ротора и концентрации ПВА при времени обработки 2 МИН

Таким образом, для обеспечения наилучших показателей, характеризующих цементные композиты с добавкой ПВА, необходимо осуществлять ММА при частоте вращения ротора не меньше 3500 об/мин в течение 120 сек с количеством добавки в диапазоне от 0,05 до 0,07% массы цемента.

3.3.3. Влияние технологических режимов ММА и концентрации Na-КМЦ на сроки схватывания цементного теста и прочность цементного камня

Для изучения влияния параметров проведения механомагнитной активации и концентрации Na-КМЦ на сроки схватывания цементного теста и прочность цементного камня применили метод планирования эксперимента. Матрица планирования, соответствующая трехфакторному плану Бокса-Бенкена, представлена в таблице А.7 прил.

В результате обработки опытных данных были получены уравнения регрессии, которые с учетом только значимых коэффициентов a_0 , a_i , a_{ij} , a_{ii} ($i, j = 1, \dots, 3$) имеют вид:

$$1) Y_{\text{рв}} = 23,82 - 0,8x_1 - 0,7x_3 + 0,978x_1^2 + 1,178x_3^2 + 0,575x_1x_2 + 1,075x_1x_3 \quad (3.3.3.1)$$

$$2) Y_{\text{нс}} = 115 + 11,875x_1 - 12,5x_1^2 - 13,75x_2^2 - 7,5x_3^2 - 6,25x_1x_2 \quad (3.3.3.2)$$

$$3) Y_{\text{кс}} = 334 + 59,25x_1^2 + 2,8x_2^2 - 19,5x_3^2 + 46,25x_1x_3 \quad (3.3.3.3)$$

$$4) Y_{\text{прсж}} = 58,22 + 4,0125x_1 + 1,25x_2 - 0,388x_3 - 3,74x_1^2 - 1,81x_2^2 - 1,89x_3^2 - 1,33x_1x_2 - 1,75x_1x_3 + 0,73x_2x_3 \quad (3.3.3.4)$$

Результаты определения значимости регрессионных коэффициентов в приведенных выше уравнениях помещены в таблице Б.7 прил. Адекватность полученных математических зависимостей устанавливали по F -критерию [311]. На основании анализа среднеквадратических отклонений, приведенных в таблице 3.3.3.1, можно утверждать, что все полученные уравнения регрессии адекватно описывают соответствующие отклики.

Для наглядности анализа зависимости свойств цементных композиций, описываемых откликами математической модели, от выбранных факторов был построен ряд поверхностей изучаемых откликов, которые представлены на рисунках 3.3.3.1-3.3.3.3.

Таблица 3.3.3.1 – Оценка адекватности уравнений (3.3.3.1)-(3.3.3.4)

Отклик	Среднеквадратическое отклонение на нулевом уровне $S_{(y_0)}$	Среднеквадратическое отклонение расчетных и экспериментальных данных $S_{(y)}$	Критерий $F = \frac{S_{(y_0)}}{S_{(y)}} > 1$
Расход воды затворения	0,4817	0.3021	1,8945 > 1
Сроки начала схватывания цементного теста	5	3,75	1,333 > 1
Сроки окончания схватывания цементного теста	11,9373	9,4923	1,2576 > 1
Предел прочности при сжатии цементного камня	0,5933	0,3591	1,652 > 1

В уравнении (3.3.3.1) коэффициенты регрессии при x_1 и x_3 отрицательны, следовательно, расход воды для затворения цементного теста нормальной густоты уменьшается при увеличении скорости вращения ротора или при увеличении количества добавки. Это можно объяснить разной степенью наноструктурирования раствора и диспергирования добавки в зависимости от частоты вращения ротора.

Увеличение частоты вращения ротора при одновременном снижении количества добавки приводит, с одной стороны, к удлинению срока «жизни» цементного теста, а, с другой стороны, - к сокращению времени от начала схватывания до его окончания (рисунок 3.3.3.1). Иными словами, в случае использования для затворения цемента ММА раствора пластифицирующий эффект продлевается, а твердение наступает раньше по сравнению с составом на не активированном растворе карбоксиметилцеллюлозы, взятой в количестве 0,1 % от массы вяжущего.

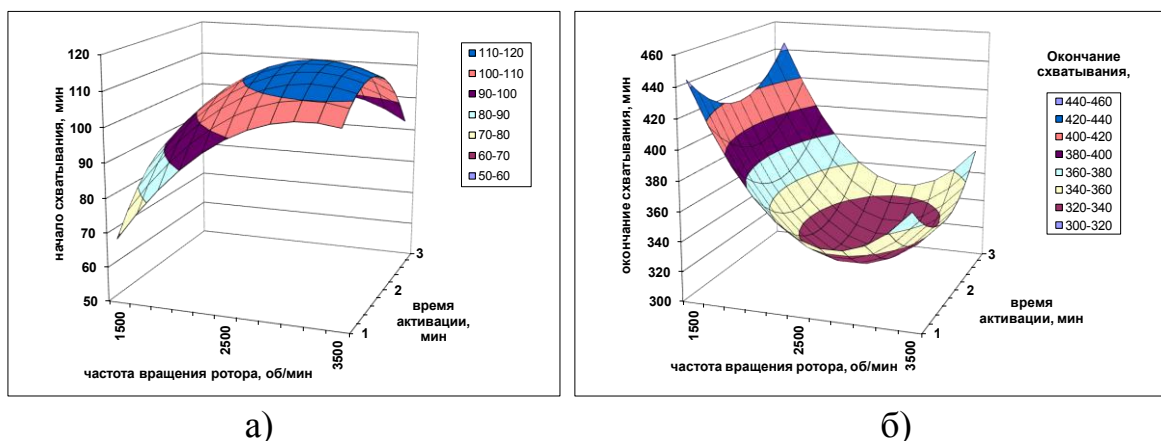


Рисунок 3.3.3.1 – Зависимость сроков начала (а) и окончания (б) схватывания от частоты вращения ротора и времени активации при концентрации Na -КМЦ 0,006 % от массы цемента

Продолжительность обработки воды затворения с добавкой свыше двух минут приводит к снижению прочности цементного камня (см. рисунок 3.3.3.2). Анализируя поверхности отклика, изображенные на рисунках 3.3.3.2 и 3.3.3.3, можно заметить, что наибольшая прочность обеспечивается при ММА раствора, содержащего Na -КМЦ в количестве от 0,005 до 0,012 % массы цемента, в течение 1—1,5 мин с частотой вращения ротора от 3300 до 3500 об/мин.

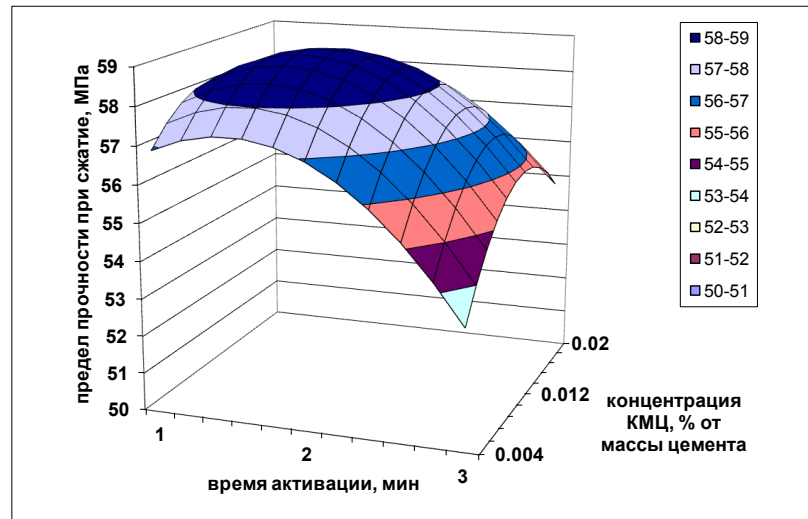


Рисунок 3.3.3.2 – Зависимость предела прочности цементного камня при сжатии от времени активации и концентрации Na -КМЦ при частоте вращения ротора 3300 об/мин

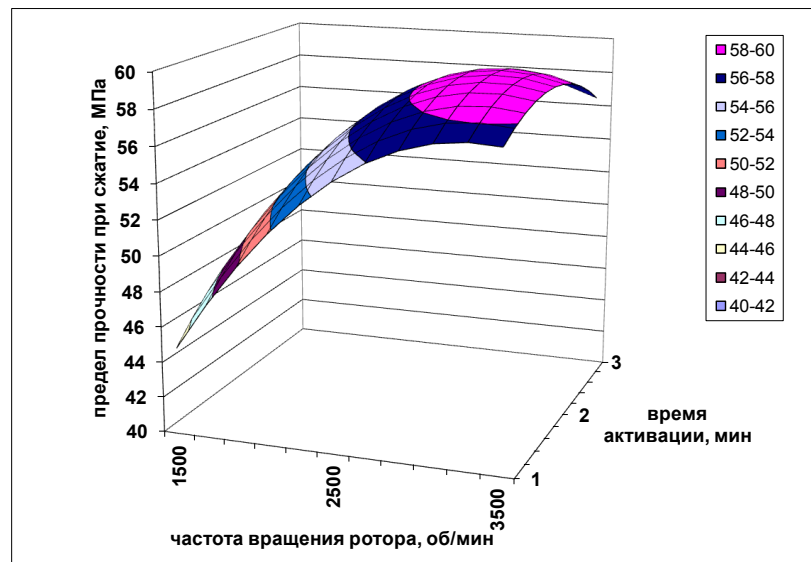


Рисунок 3.3.3.3 – Зависимость предела прочности цементного камня при сжатии от частоты вращения ротора и времени активации при концентрации Na -КМЦ 0,008% от массы цемента

Таким образом, установлено, что увеличение частоты вращения ротора усиливает эффект действия добавки. Отличие действия фактора времени заключается в том, что в большинстве случаев с увеличением продолжительности активации отклик проходит через экстремум. Влияние количества добавки на свойства мелкозернистого бетона неоднозначно. Наиболее выраженным является совместное влияние концентрации добавки и частоты вращения ротора – чем выше скорость перемешивания, тем при более низкой концентрации добавки достигается необ-

ходимый эффект.

3.3.4. Анализ влияния режимов ММА на свойства бетонов с органическими добавками

В данной работе был проведен анализ влияния режимов ММА на свойства бетонов с органическими добавками. Физико-механические свойства бетона в значительной мере определяются свойствами цементного камня, его составом, структурой, плотностью, прочностью контактов и т.п. Следовательно, можно ожидать повышения прочности мелкозернистых бетонов, обусловленного повышением прочности цементного камня, а также улучшения реологических свойств бетонной смеси, связанного с изменением качества цементного теста. Состав бетона марки М200 (класса В15), рассчитанный по рекомендациям ГОСТ 270006, представлен в таблице 3.3.4.1.

Таблица 3.3.4.1 – Состав 1 м³ мелкозернистого бетона

Цемент М500 Д0, кг	Мелкий заполнитель, кг	Крупный заполнитель, кг	Вода, кг
440	1560	-	230

Приведенный состав использован для приготовления контрольных образцов, в другие составы были включены изучаемые органические добавки. Подвижность и водоотделение бетонной смеси определяли по осадке конуса (ГОСТ 10181-2000), прочность – в соответствии с ГОСТ 10180-2012, водопоглощение – в соответствии с ГОСТ 12730.3.

3.3.4.1. Изучение влияния ММА на характеристики бетонной смеси и мелкозернистого бетона с добавкой суперпластификатора С-3

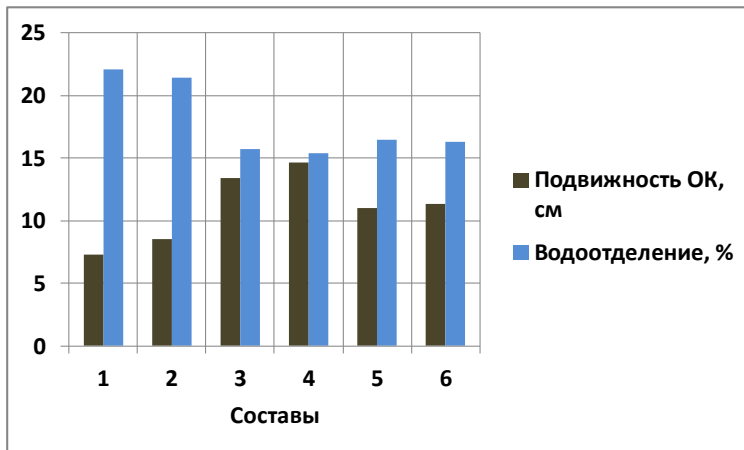
Проведено исследование влияния ММА на характеристики бетонной смеси и мелкозернистого бетона с добавкой суперпластификатора С-3. Характер влия-

ния ММА на свойства бетонной смеси и бетона оценивали по изменению подвижности и водоотделения смеси, кинетике набора прочности, пределам прочности при сжатии и при изгибе в проектном возрасте, а также водопоглощению бетона. Сравнения перечисленных выше свойств проводили на составах, приведенных в таблице 3.3.4.1.1.

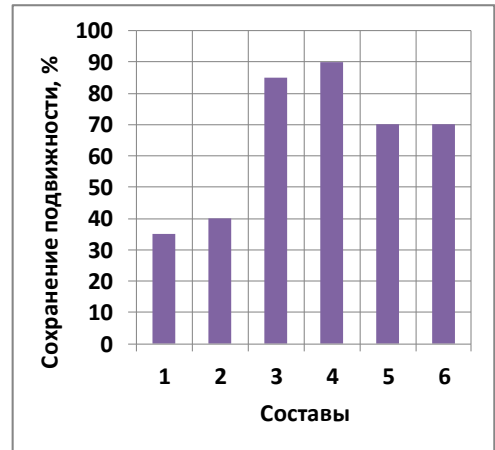
Таблица 3.3.4.1.1 – Режимы активации и составы бетонов

№ состава	Режим ММА		Количество С-3, % от массы цемента
	частота вращения ротора, об/мин	время ММА, мин	
1	-	-	-
2	3500	120	-
3	-	-	1
4	3500	120	0,005
5	3500	120	0,03
6	2500	120	0,005

Гистограммы на рисунке 3.3.4.1.1 иллюстрируют изменение подвижности и водоотделения бетонной смеси (а), а также степени сохранения подвижности (б).



а)



б)

Рисунок 3.3.4.1.1 – Характеристики бетонной смеси для составов, представленных в таблице 3.3.4.1.1:

а) подвижность и водоотделение; б) сохранение подвижности через час после затворения

Механомагнитная активация воды затворения без добавки (состав №2) по-

зволила лишь незначительно увеличить подвижность бетонной смеси (с 7,3 см до 8,5 см) и уменьшить водоотделение (с 22,1% до 21,4%) по сравнению с контрольным составом №1. Применение ММА с добавкой С-3 позволило значительно (от 1,5 до 2 раз) увеличить осадку конуса и одновременно повысить связность бетонной смеси от 29 до 37 % по сравнению с контрольным составом. Наилучшей связностью, характеризующейся водоотделением 15,4%, при наибольшей подвижности (ОК=14,6 см) отличался состав №4, приготовленный на ММА воде, содержащей С-3 в количестве 0,005% по массе цемента. Этот же состав сохранял подвижность в течение часа на уровне 90 % от первоначальной подвижности, в то время как контрольный образец №1 на не активированной воде через час после затворения терял 65 % первоначального уровня подвижности. Поскольку показатели для состава №4 почти совпадают с аналогичными показателями для состава №3 на не активированном растворе суперпластификатора, взятого в количестве 1% от массы цемента, можно говорить о повышении эффективности добавки С-3 в 200 раз в случае применения жидкофазной механомагнитной активации.

Далее сравнивали среднюю плотность мелкозернистых бетонов, полученных при твердении равноподвижных (ОК = 10 см) бетонных смесей. Линия, характеризующая водопотребность бетонной смеси, на рисунке 3.3.4.1.2,а проходит симбатно линии, иллюстрирующей водопоглощение бетона. Плотность (см. рисунок 3.3.4.1.2,б), напротив, больше у тех образцов бетона, в составе которых меньшее количество воды. Наибольшей плотностью обладают составы №4 на активированном в рациональном режиме растворе С-3 (0,005% массы вяжущего) и №3 на не активированном растворе С-3 (1% массы цемента), что, по-видимому, и объясняет снижение водопоглощения бетона при пониженном расходе воды. Следует отметить, что как увеличение количества добавки (состав №5), так и несоблюдение оптимального режима ММА (состав №6) ведет к ухудшению структуры бетона, выражающейся в повышенном водопоглощении, сравнимым с контрольным образцом.

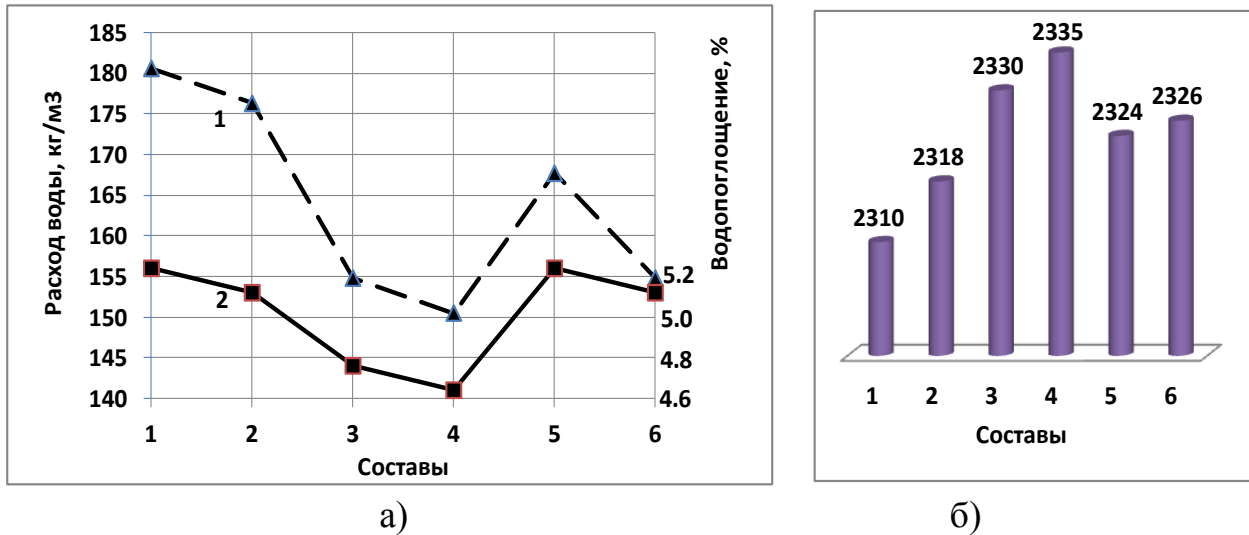


Рисунок 3.3.4.1.2. Характеристики бетонов из равноподвижных бетонных смесей: а) водопотребность (1) и водопоглощение (2); б) средняя плотность бетона, кг/м³

Проведенные исследования кинетики набора прочности показали, что образцы мелкозернистого бетона на ММА воде с добавкой имеют повышенную прочность во все сроки твердения (см. рисунок 3.3.4.1.3). При этом в ранние сроки твердения прирост прочности по сравнению с контрольным составом №1 составляет от 2 до 2,6 раз.

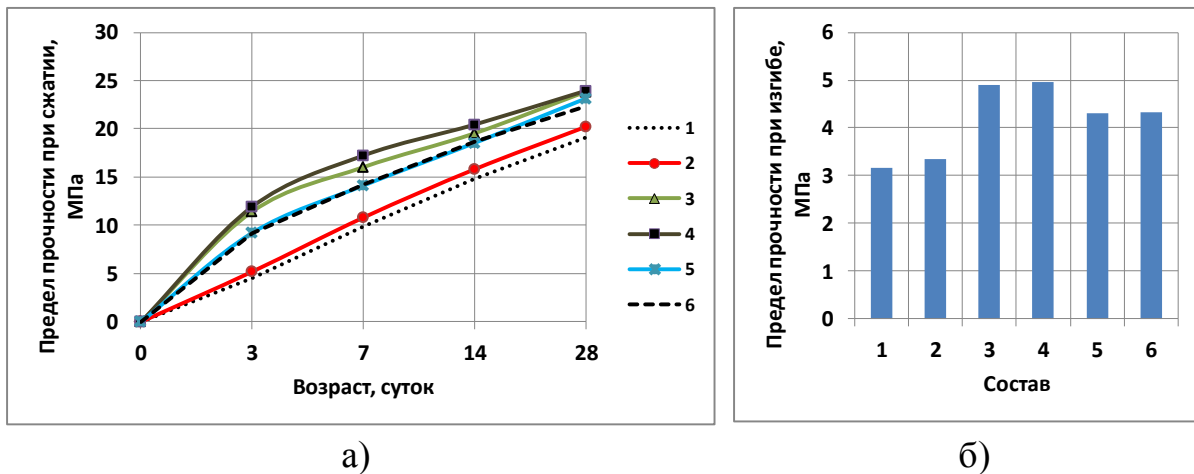


Рисунок 3.3.4.1.3. Пределы прочности мелкозернистых бетонов на активированных и не активированных растворах С-3:

а) при сжатии в различные сроки твердения; б) при изгибе

Составы №3 на не активированном растворе суперпластификатора (1% массы цемента) и №4 на ММА растворе С-3 (0,005% массы цемента) отличаются наиболее быстрым темпом набора прочности при сжатии, а также наибольшей

прочностью при изгибе. В более поздние сроки твердения темп несколько замедляется, однако сброса прочности не наблюдалось.

Сопоставляя гистограммы на рисунках 3.3.4.1.2,б и 3.3.4.1.3, можно заметить явную корреляцию между плотностью бетона и его прочностью. Следовательно, на данном этапе исследований повышение прочности бетона на ММА водных растворах можно связать с уплотнением структуры цементного камня.

3.3.4.2. Изучение влияния ММА на характеристики бетонной смеси и мелкозернистого бетона с добавкой ПВА

В работе проводилось исследование влияния ММА на характеристики бетонной смеси и мелкозернистого бетона с добавкой ПВА. Для оценки влияния ММА на свойства бетонной смеси и бетона готовили составы бетонной смеси на не активированной воде и на воде затворения, активированной по режимам, перечисленным в таблице 3.3.4.2.1. Сопоставления характеристик мелкозернистого полимербетона представлены на рисунках с 3.3.4.2.1 по 3.3.4.2.3.

Таблица 3.3.4.2.1 – Режимы активации и составы бетонов

№ состава	Режим ММА		Количество ПВА, % от массы цемента
	частота вращения ротора, об/мин	время ММА, мин	
1	-	-	-
2	3300	120	-
3	-	-	10
4	3300	120	0,05
5	2500	120	0,5
6	-	-	0,05

Бетонная смесь, приготовленная на ММА растворах ПВА, отличалась повышенной подвижностью по сравнению с контрольными составами на не активированной воде (состав №1) и на активированной воде без добавки. Наибольшую подвижность, в 1,9 раза превышающую подвижность контрольного состава №1,

имела бетонная смесь на воде затворения, обработанной по режиму, соответствующему оптимальному (состав №4). Состав №4 дольше других сохранял подвижность в течение часа – на 90 %. Для сравнения, контрольный состав №1 способен сохранять подвижность лишь на 35 %, а состав №5, приготовленный по режиму, не соответствующему оптимальному, – на 55%. Состав №3 на не активированном растворе ПВА (10% от массы вяжущего) через час после затворения потерял подвижность полностью. Известно, что в малых количествах поливинилацетатную эмульсию можно вводить в бетонную смесь с целью ее пластификации [53]. Действительно, смесь с 0,05 % ПВА (состав №6) оказалась способна к сохранению подвижности на 65%, однако это на 25% меньше, чем у состава №4 (ПВА 0,05 % массы цемента, плюс ММА в оптимальном режиме). Наиболее низким водоотделением характеризуется состав №3, вода затворения для которого содержала ПВА 10% массы цемента и не подвергалась активации. Состав №4 по данному показателю уступает только составу №3.

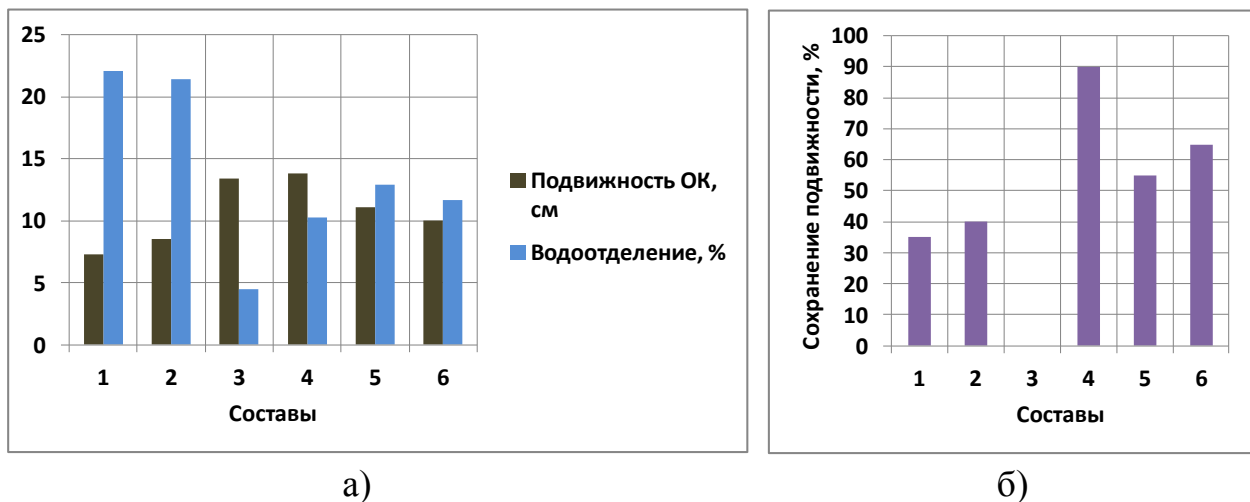


Рисунок 3.3.4.2.1 – Характеристики бетонной смеси для составов таблице 3.3.4.2.1:

а) подвижность и водоотделение; б) сохранение подвижности через час после затворения

Среди равноподвижных составов с ОК = 8 см выделяются два состава (см. рисунок 3.3.4.2.2), имеющих большую плотность и меньшие водопотребность и водопоглощение, – это составы №3 (0,05% ПВА, ММА в оптимальном режиме) и

№4 (10% ПВА, без активации). По сравнению с контрольным составом №1 водопотребность составов №3 и №4 соответственно в 1,2 и в 1,24 раза ниже, а водопоглощение – в 1,18 и в 1,15 раз ниже.

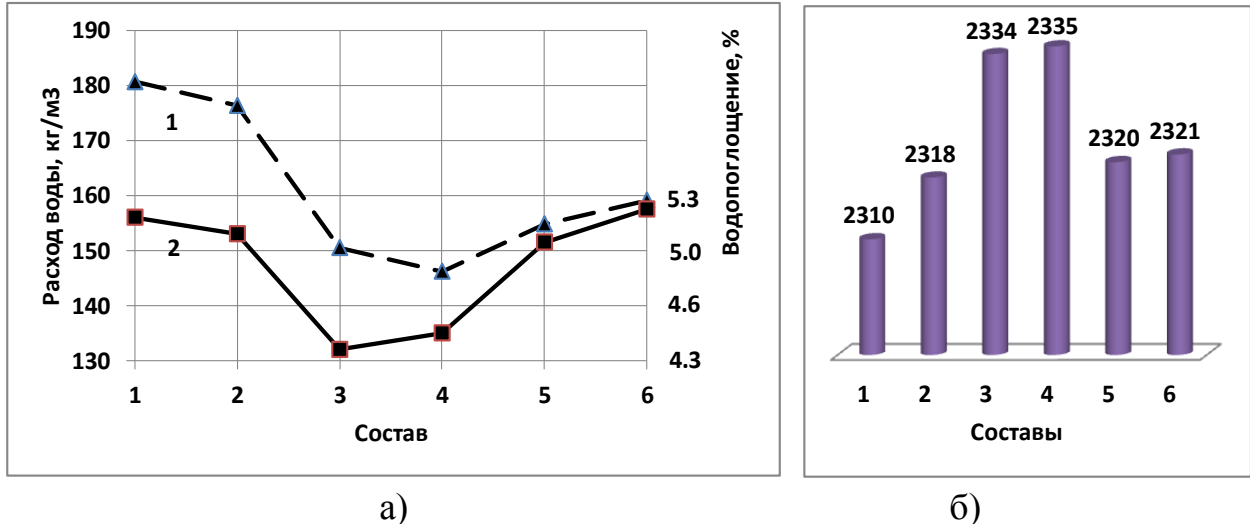


Рисунок 3.3.4.2.2 – Характеристики бетонов из равноподвижных бетонных смесей:

а) водопотребность (1) и водопоглощение (2); б) средняя плотность бетона, кг/м³

Образцы бетона на механомагнитоактивированных растворах ПВА имеют большую предельную прочность при сжатии и при изгибе. Кинетические кривые набора прочности, представленные на рисунке 3.3.4.2.3,а, свидетельствуют об увеличении темпа набора прочности в ранние сроки в случае применения ММА воды с добавкой. Так, если в проектном возрасте прочность при сжатии бетона

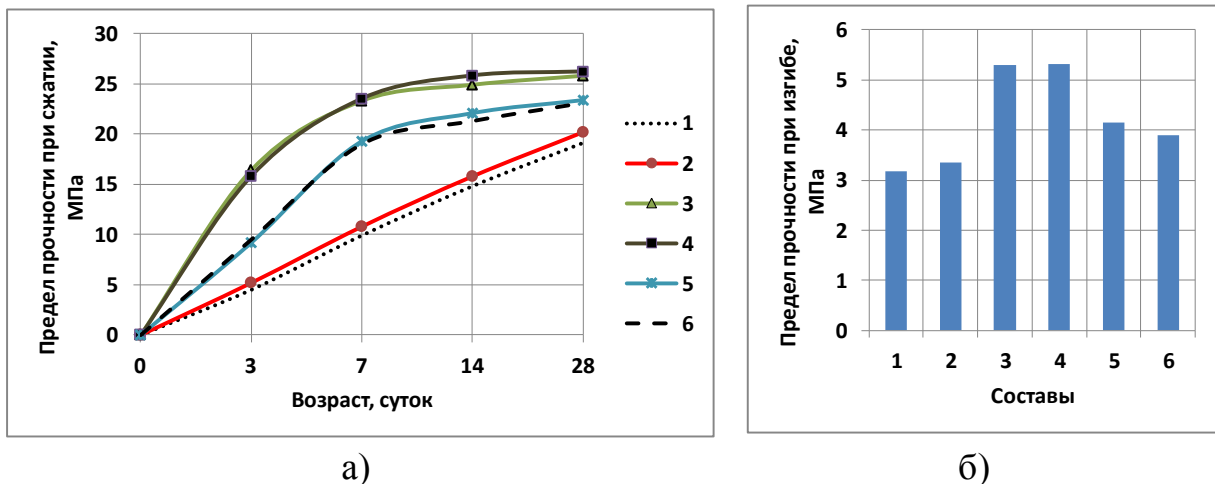


Рис. 3.3.4.2.3 – Пределы прочности мелкозернистых бетонов на активированных и не активированных растворах ПВА:

а) при сжатии в различные сроки твердения; б) при изгибе

составов №3 и №4 превышала прочность контрольного образца №1 на 30% и 35%, соответственно, то в 7-суточном возрасте прирост прочности по отношению к контрольному образцу составлял 150% и 170%. Этот темп значительно выше, чем у составов с добавкой С-3.

Таким образом, механомагнитная активация воды затворения с добавкой ПВА способствует улучшению свойств мелкозернистого бетона при условии соблюдения рациональных технологических режимов и дозировки ПВА.

3.3.4.3. Изучение влияния ММА на характеристики бетонной смеси и мелкозернистого бетона с добавкой Na-КМЦ

Для проведения испытаний приготовили бетонные смеси и мелкозернистый бетон на активированной и не активированной воде затворения, содержащей Na-КМЦ в различных дозировках, а также контрольные образцы без добавки. Режимы активации жидкости затворения приведены в таблице 3.3.4.3.1.

Таблица 3.3.4.2.1 – Режимы активации и составы бетонов

№ состава	Режим ММА		Количество Na-КМЦ, % от массы цемента
	частота вращения ротора, об/мин	время ММА, мин	
1	-	-	-
2	3500	60	-
3	-	-	3
4	3500	60	0,01
5	3500	60	0,15
6	2500	60	0,01

На рисунке 3.3.4.3.1 представлены результаты исследований подвижности и связности бетонных смесей изучаемых составов. Наиболее подвижными проявляют себя составы №3 на не активированном растворе карбоксиметилцеллюлозы (3% массы цемента) и №4 на ММА растворе Na-КМЦ (0,01% массы цемента). Составы №3 и №4 отличаются высокой степенью сохранения подвижности – 90 и

100 %, соответственно, а также хорошей водоудерживающей способностью, выражающейся в низком водоотделении бетонной смеси, в 1,6 и в 1,64 раза меньшем по сравнению с контрольным составом №1 на не активированной воде. Среди всех изучаемых органических добавок карбоксиметилцеллюлоза обуславливает минимальную зависимость подвижности бетонной смеси от режима активации.

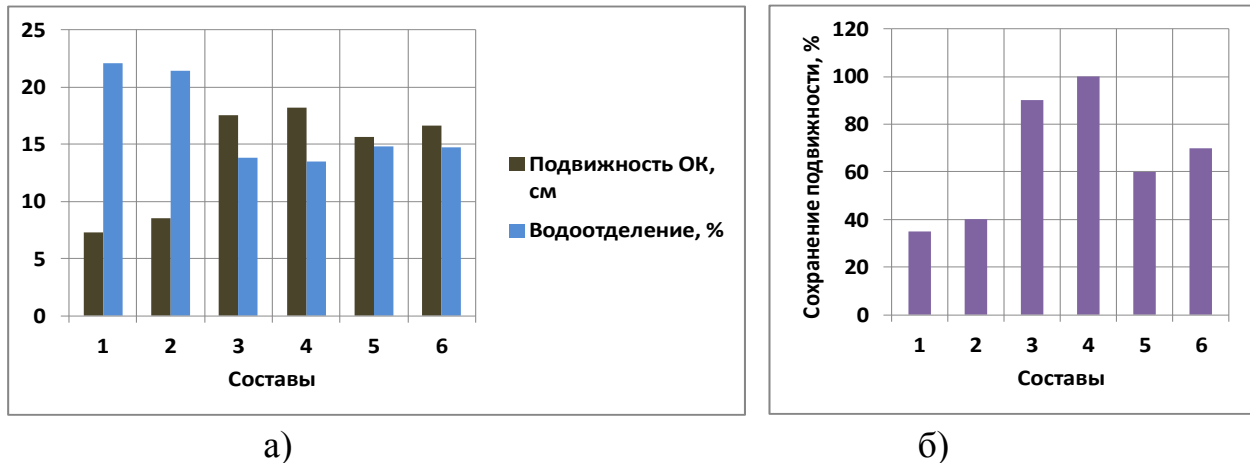
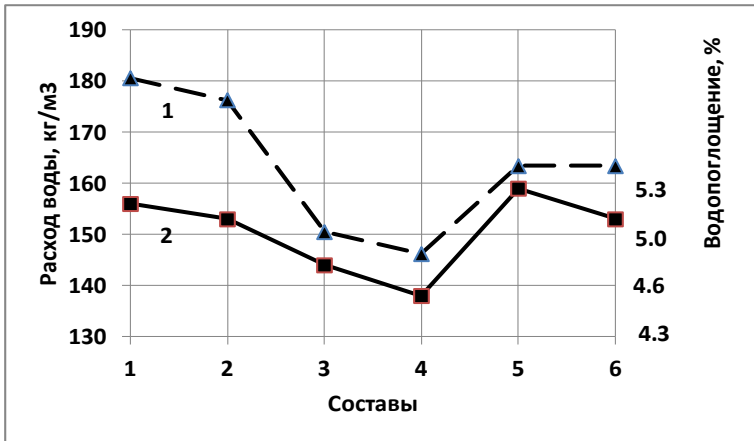
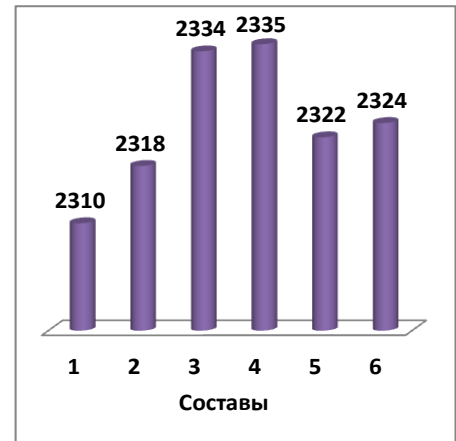


Рисунок 3.3.4.3.1 – Характеристики бетонной смеси для составов таблицы 3.3.4.2.1: а) подвижность и водоотделение; б) сохранение подвижности через час после затворения

Бетонная смесь, содержащая в своем составе активированную карбоксиметилцеллюлозу, отличается несколько меньшей водопотребностью, чем составы с С-3 (146 кг/м^3 против $150,5 \text{ кг/м}^3$ для составов №4), но в целом характер изменения водопотребности, водопоглощения и средней плотности аналогичен рассмотренным выше органическим добавкам. Диаграммы и графики, представленные на рисунках 3.3.4.3.2 и 3.3.4.3.3, иллюстрируют одинаковые тенденции изменения свойств цементных композиций в зависимости от режимов активации. Так, состав № 4 на ММА растворе *Na*-КМЦ (0,01% массы вяжущего), активированном в рациональном режиме, имеет наилучшие характеристики, на 1,5% превышающие соответствующие характеристики состава №3 на не активированном растворе *Na*-КМЦ, взятой в количестве 3% массы цемента.

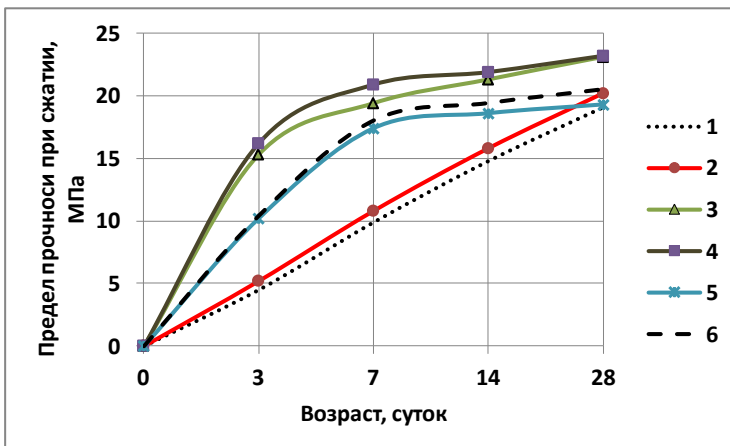


а)

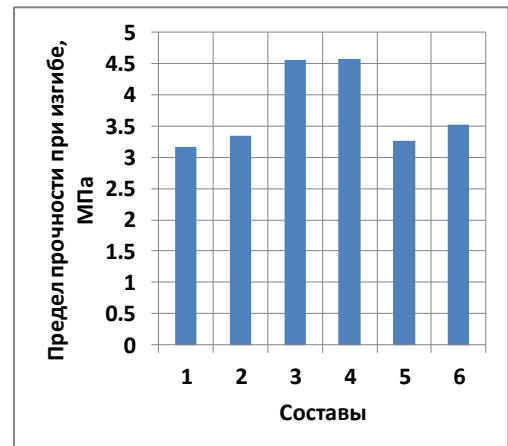


б)

Рисунок 3.3.4.3.2 – Характеристики бетонов из равноподвижных ($OK = 11$ см) бетонных смесей: а) водопотребность (1) и водопоглощение (2); б) средняя плотность бетона, $кг/м^3$



а)



б)

Рисунок 3.3.4.2.3 – Пределы прочности мелкозернистых бетонов на активированных и не активированных растворах Na -КМЦ: а) при сжатии в различные сроки твердения; б) при изгибе

В той же степени, как и для двух рассмотренных органических добавок (С-3 и ПВА), наблюдаются корреляции:

- 1) между режимами активации и свойствами композитов;
- 2) между расходом воды и плотностью МЗБ;
- 3) между плотностью и прочностью бетона.

3.3.5. Анализ влияния режимов ММА на свойства цементных композиций на портландцементе и жидком стекле

Проведен анализ влияния режимов ММА на свойства цементных композиций на портландцементе и жидком стекле. Натриевые жидкие стекла обычно выпускают в пределах значений силикатного модуля от 2,0 до 3,5 при плотности растворов от 1,3 до 1,6 г/см³ [319]. Жидкое стекло является источником силикат-ионов, активно реагирующих с ионами кальция, выделяющимися при гидратации алита, образуя труднорастворимые силикаты кальция, коагулирующие поры и повышающие плотность бетона. Активация водного раствора силиката натрия, как было установлено во второй главе, обуславливает появление нанодисперсных фракций. Активированный водный раствор тонкодисперсного силиката натрия, добавляемый в бетон, должен способствовать повышению термо- и химической стойкости последнего и, возможно, изменению других характеристик цементного камня и бетона. Термостойкость бетона определяли по ГОСТ 20910-90.

Для затворения цементного теста при различных водоцементных отношениях использовали разбавленные водные растворы силиката натрия. Перед затворением раствор подвергался механоактивации в коллоидно-кавитационном аппарате [300].

3.3.5.1. Влияние режимов активации и количества жидкого стекла на сроки схватывания цементного теста и прочность цементного камня

Исследовалось влияние режимов активации и количества жидкого стекла на сроки схватывания цементного теста и прочность цементного камня. При построении математических моделей, аппроксимирующих начало и окончание схватывания, применяли трехфакторный план эксперимента Бокса-Бенкена [311]. Уровни варьирования переменных и значения откликов приведены в таблице А.8 прил.

В результате статистической обработки экспериментальных данных были

получены математические зависимости для сроков схватывания ($Y_{нс}$ и $Y_{кс}$) и пределов прочности при сжатии $Y_{прсж}$ и при изгибе $Y_{приз}$:

$$1) Y_{нс} = 82 + 29,375x_1 - 100x_3 + 52,75x_1^2 + 42,75x_2^2 + 31,5x_3^2 + 16,25x_1x_3 + 23,75x_2x_3 \quad (3.3.5.1.1)$$

$$2) Y_{кс} = 191 + 31,25x_1 - 101,875x_3 + 18,25x_{12} + 39,5x_2^2 + 16,25x_1x_2 + 52,5x_2x_3 \quad (3.3.5.1.2)$$

$$3) Y_{прсж} = 50,428 - 1,9175x_1 - 4,64x_2 - 4,124x_1^2 - 6,354x_2^2 - 4,154x_3^2 - 3,5x_1x_3 \quad (3.3.5.1.3)$$

$$4) Y_{приз} = 10,89 - 0,225x_1 - 0,87125x_2 - 1,4x_1^2 - 1,1175x_2^2 - 1,1475x_3^2 + 0,2175x_1x_3 - 0,505x_2x_3 \quad (3.3.5.1.4)$$

В уравнениях (3.3.5.1)-(3.3.5.2) учтены только значимые коэффициенты (см. таблицу Б.8). Согласно данным, представленным в таблице 3.3.5.1.1, все полученные модели являются адекватными.

Таблица 3.3.5.1.1 – Оценка адекватности уравнений (3.3.5.1.1)-(3.3.5.1.4)

Отклик	Среднеквадратическое отклонение на нулевом уровне $S_{(y_0)}$	Среднеквадратическое отклонение расчетных и экспериментальных данных $S_{(y)}$	Критерий $F = \frac{S_{(y_0)}}{S_{(y)}} > 1$
Сроки начала схватывания цементного теста	8,3666	3,1458	2,6596 > 1
Сроки окончания схватывания цементного теста	13,8744	13,4048	1,035 > 1
Предел прочности цементного камня при сжатии	2,9082	0,5279	5,508 > 1
Предел прочности цементного камня при сжатии	0,1536	0,138	1,1131 > 1

На рисунках 3.3.5.1.1 и 3.3.5.1.2 представлены поверхности откликов, описывающих сроки схватывания, а на рисунке 3.3.5.1.3 приведены линии, соответствующие постоянным значениям водоцементного отношения для В/Ц=0,28, В/Ц=0,315 и В/Ц=0,35, все кривые получены при продолжительности активации 45 сек., а также трендовые линии, объединяющие значения срока схватывания

цементного теста, затворенного на не активированных растворах различных концентраций, но при одинаковом водоцементном отношении.

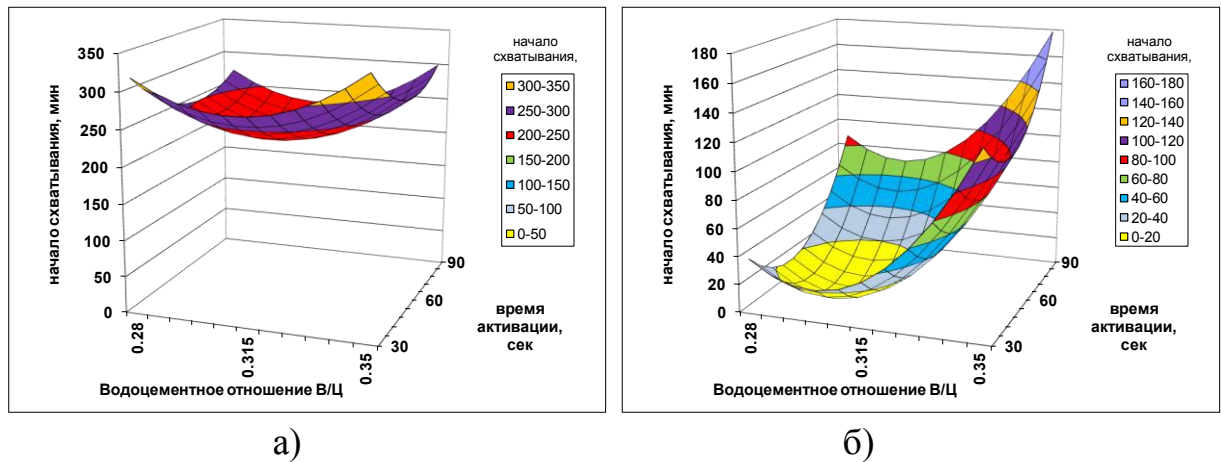


Рисунок 3.3.5.1.1 – Зависимость сроков начала схватывания от водоцементного отношения и времени активации при количестве жидкого стекла в ММА воде затворения а) 0,1 % и б) 10 %

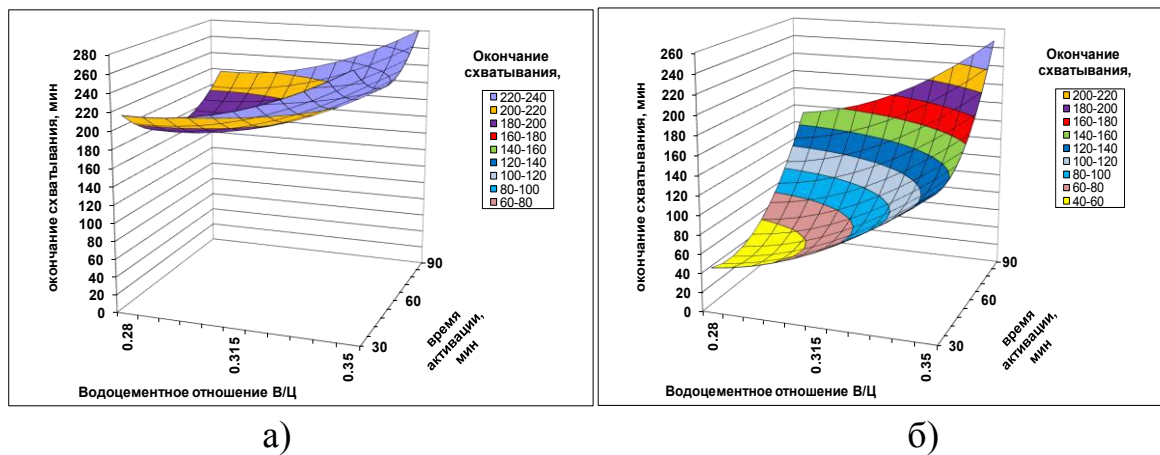


Рисунок 3.3.5.1.2 – Зависимость сроков окончания схватывания от водоцементного отношения и времени активации при количестве жидкого стекла в ММА воде затворения а) 0,1 % и б) 10 %

Схватывание цементного теста в большей степени определяется концентрацией силиката натрия в активированном растворе. Так, увеличение концентрации Na_2SiO_3 с 5 % (см. рисунок 3.3.5.1.1,а) до 10 % (см. рисунок 3.3.5.1.1,б) сокращает срок начала схватывания вдвое. При концентрации раствора жидкого стекла свыше 5% определяющим фактором становится водоцементное отношение – при значениях В/Ц в области от 0,29 до 0,3 схватывание наступает через 30—40 мин, в то время как при значениях В/Ц, близких к 0,35 – через 160—180 мин. Фактор вре-

мени активации при любой концентрации снижает срок начала схватывания, изменяясь в области средних значений (от 45 до 75 сек). В целом влияние продолжительности активации менее значимо, чем водоцементного отношения и особенно концентрации Na_2SiO_3 . Таким образом, удлинение сроков начала схватывания потребует увеличения водоцементного отношения, что было бы нежелательно с точки зрения потери прочности.

Сроки окончания схватывания заметно удлиняются при снижении концентрации жидкого стекла, а также при повышении водоцементного отношения и при более продолжительном времени активации. Эти тенденции лучше выражены для высоких концентраций Na_2SiO_3 . При концентрации 5 % роль водоцементного отношения и времени активации в изменении сроков окончания схватывания уменьшается. При водоцементном отношении 0,28 использование активированных растворов жидкого стекла (кривая 1, рис. 3.3.5.1.3, а и б) имеет место более плавное сокращение сроков начала и окончания схватывания с ростом концентрации жидкого стекла по сравнению с контрольными замесами цементного теста на не активированных растворах при том же В/Ц (кривая 4 на рисунке 3.3.5.1.3, а и б). При В/Ц=0,315 цементное тесто на активированных растворах схватывается значительно раньше, чем на не активированных для всего изучаемого диапазона концентраций (кривые 2 и 5 на рисунке 3.3.5.1.3,а). Окончание схватывания цементных паст на активированных растворах наступает значительно раньше только в области концентраций жидкого стекла от 0,1 до 6% (кривые 2 и 5 на рисунке 3.3.5.3,б). При водоцементном отношении 0,35 и начало, и окончание схватывания цементного теста на растворах жидкого стекла, модифицированных обработкой в коллоидно-кавитационном аппарате, увеличивается в среднем на 40-65 мин. Наблюдаемые изменения сроков схватывания могут указывать на структурные изменения в растворах силиката натрия, происходящие в результате активации, и связанные с диспергированием твердых частиц. Однако только по изменениям сроков схватывания нельзя установить характер влияния режимов активации на свойства бетона, содержащего в своем составе жидкое стекло.

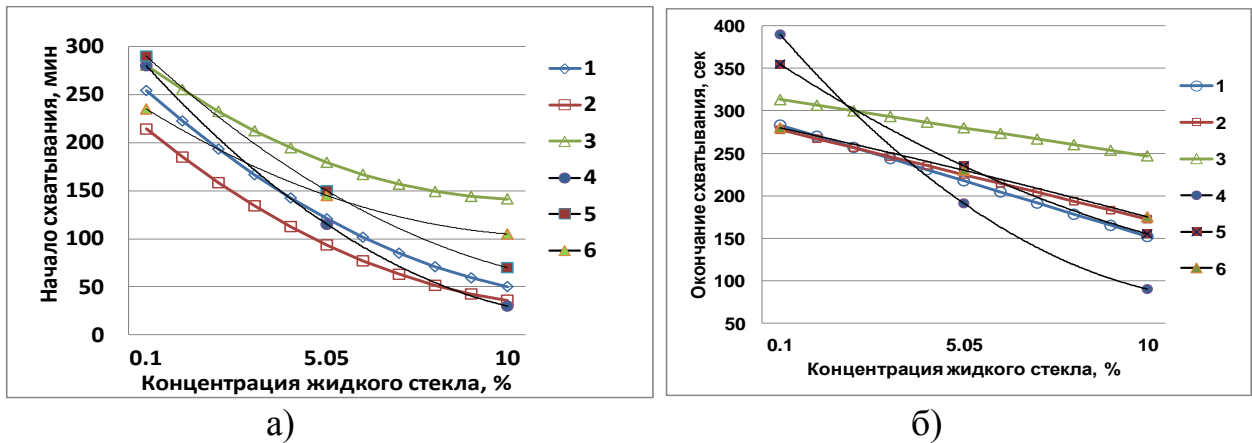


Рисунок 3.3.5.1.3 – Сопоставление сроков начала (а) и окончания (б) схватывания цементного теста, затворенного

- 1- активированными в течение 45 сек растворами Na_2SiO_3 при В/Ц=0,28;
- 2- активированными в течение 45 сек растворами Na_2SiO_3 при В/Ц=0,315;
- 3- активированными в течение 45 сек растворами Na_2SiO_3 при В/Ц=0,315;
- 4- не активированными растворами Na_2SiO_3 при В/Ц=0,28;
- 5- не активированными растворами Na_2SiO_3 при В/Ц=0,315;
- 6- не активированными растворами Na_2SiO_3 при В/Ц=0,35

На рисунках 3.3.5.1.4 и 3.3.5.1.5 изображены поверхности откликов, аппроксимирующих предельную прочность цементного камня при сжатии и при изгибе. Приведенные графики демонстрируют наличие экстремума в области центра факторного пространства. Следовательно, для достижения наивысшей прочности цементного камня необходимо проводить активацию 4-6-ти процентного раствора силиката натрия в течение от 45 до 70 секунд и затворять цементное тесто при водоцементных отношениях в пределах от 0,29 до 0,32.

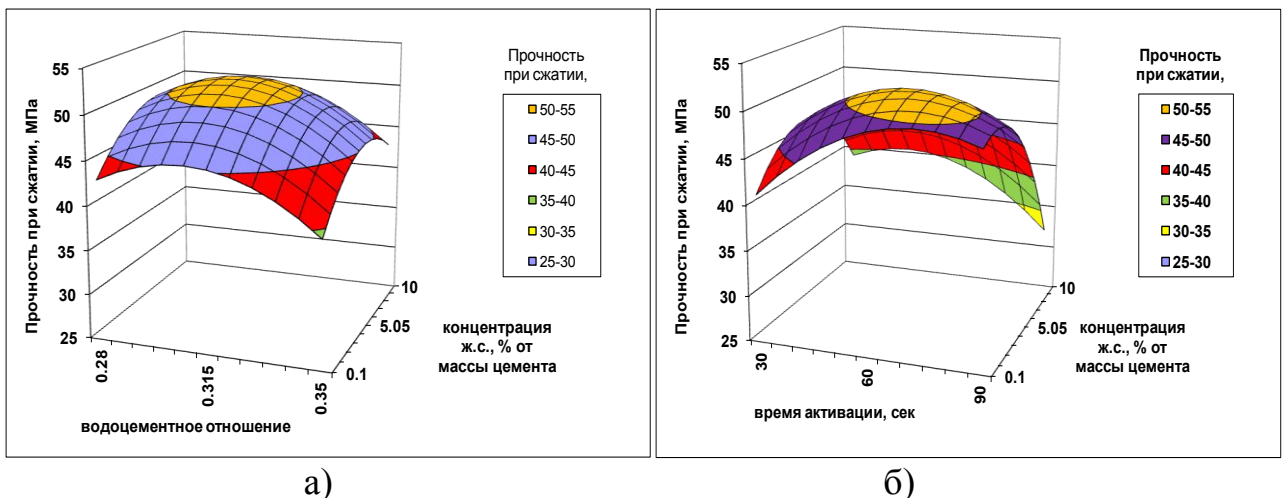


Рисунок 3.3.5.1.4 – Зависимость прочности при сжатии а) от водоцементного отношения и концентрации жидкого стекла при времени активации 1 мин; б) от времени активации и концентрации жидкого стекла при В/Ц=0,3

Сопоставляя знаки коэффициентов в уравнениях (3.3.5.1.3) и (3.3.5.1.4), можно заключить, что поверхности откликов, аппроксимирующих прочности при сжатии и при изгибе, имеют схожую форму с максимумом в центре интервалов варьирования выбранных факторов. Снижение прочностных характеристик цементного камня, приготовленного на активированных растворах, концентрация которых превышает 6%, на фоне ускорения схватывания и твердения, по-видимому, связано с недостаточно полной гидратацией цемента.

Активация растворов жидкого стекла обеспечивает стабильный прирост прочности цементного камня при сжатии по сравнению с цементным камнем, затворенным не активированным раствором аналогичной концентрации (см. рисунок 3.3.5.1.5). При продолжительности активации 1 мин и водоцементном отношении 0,315 (центр факторного пространства) наибольший прирост прочности по отношению к образцу на не активированном растворе – 10% – получается при концентрации силиката натрия 5,5 %. Относительно образца цементного камня на водопроводной воде прочность модифицированного композита выросла почти вдвое.

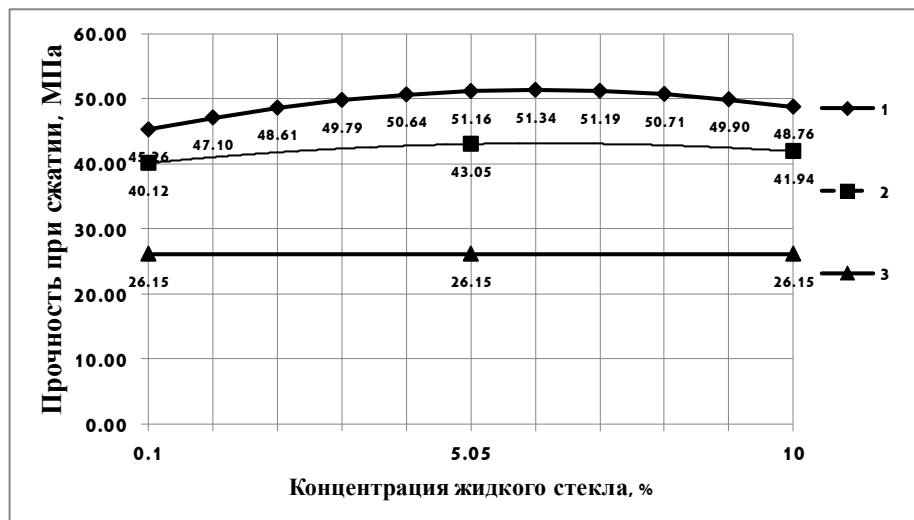


Рисунок 3.3.5.1.5 – Сопоставление предельной прочности при сжатии образцов цементного камня, приготовленных при В/Ц=0,315:

- 1-на растворах жидкого стекла, активированных в течение 60 сек;
- 2-на не активированных растворах жидкого стекла концентраций 0,1%, 5,05% и 10 %;
- 3-на не активированной водопроводной воде

Поскольку повышение В/Ц свыше 3,2 приводит к потере прочности (см. рисунок 3.3.5.1.4), изменить сроки схватывания можно за счет небольшого уменьшения продолжительности активации. Таким образом, рекомендуемые режимные параметры следующие: В/Ц от 0,29 до 0,3; время активации от 45 до 60 сек; концентрация жидкого стекла от 4,5 до 5,5%.

3.3.5.2. Изучение влияния механомагнитной активации на свойства бетонной смеси и бетона

В работе проводилось исследование влияния механомагнитной активации на свойства бетонной смеси и бетона. Испытания образцов на термостойкость проводили в муфельной печи по ГОСТ 20910-90. Сравнительный анализ физико-механических характеристик мелкозернистого бетона проводили на образцах, приготовленных на активированных и не активированных растворах жидкого стекла (таблица 3.3.5.2.1). Продолжительность активации и концентрацию силиката натрия выбирали в соответствии с рекомендациями математических моделей.

Таблица 3.3.5.2.1 – Составы и физико-механические характеристики мелкозернистого бетона

№ состава	В/Ц	Концентрация раствора силиката натрия, %	Время активации, сек	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Термостойкость, температурных циклов	Химическая стойкость, %	Водопоглощение, %
1	0,5	-	-	13,8	3,5	3	0,28	12,14
2	0,5	5	-	14,8	3,82	4	0,33	12,01
3	0,5	5	45	23,16	5,7	7	0,78	9,65
4	0,5	5	60	21,18	4,61	6	0,78	9,93
5	0,6	5	60	19,3	4,2	5	0,68	11,35
6	0,5	0,1	45	20,35	4,95	5	0,67	11,05
7	0,5	10	45	19,76	4,58	5	0,65	10,25

Согласно результатам проведенных испытаний, наилучшими характеристиками обладают образцы, активированные раствором жидкого стекла с концентрацией 5% и временем активации 45-60 сек.

ками обладал состав № 3 на 5-типроцентном водном растворе Na_2SiO_3 , активированном в течение 45 секунд. Увеличение количества воды затворения в бетонной смеси привело к снижению показателей прочности, химической и термостойкости (состав № 5), однако данные показатели все равно были выше, чем у контрольных составов №1 (без активации и без добавки) и №2 (на 5-типроцентном не активированном растворе жидкого стекла). При этом образцы бетона составов №1 и №2 отличались повышенным водопоглощением. Значительные отклонения количества жидкого стекла в бетонной смеси как в сторону уменьшения (состав №6), так и в сторону увеличения (состав №7), также способствовали ухудшению физико-механических свойств мелкозернистого бетона. На рисунке 3.3.5.2.1 даны процентные соотношения прочности, водопоглощения, химической и термостойкости составов с №1 по №7, причем за 100% приняты физико-механические характеристики контрольного состава №1.

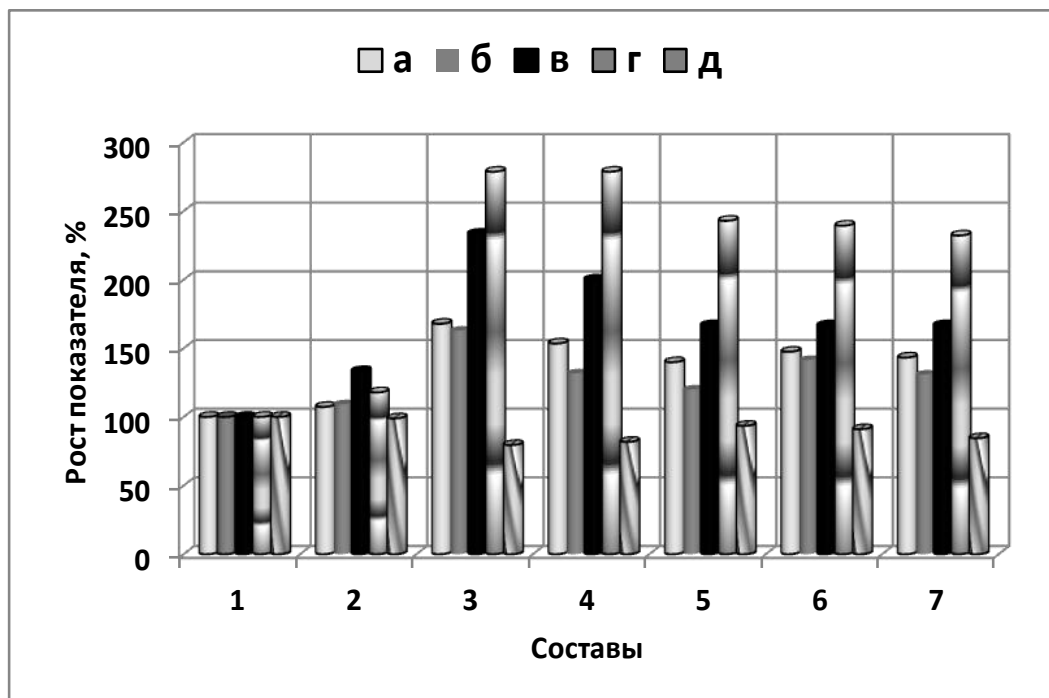


Рисунок 3.3.5.2.1 – Сопоставления физико-механических характеристик составов, представленных в табл. 3.3.5.2.1, с контрольным составом, принятым за 100%:
 а – прочность бетона при сжатии; б – прочность бетона при изгибе;
 в – термостойкость бетона; г – химическая стойкость бетона; д – водопоглощение

Гистограммы на рисунке 3.3.5.2.1 иллюстрируют эффективность применения ММА разбавленных водных растворов жидкого стекла по всем рассматри-

ваемым характеристикам бетона. Можно отметить повышение прочности на 50%, увеличение термостойкости в 2,3 раза и повышение химической стойкости в 2,7 раз у образца бетона состава №3 (на 5-типроцентном растворе силиката натрия, активированном в течение 45 сек) по отношению к контрольному образцу на водопроводной воде. Кроме того, водопоглощение бетона состава №3 на 21% меньше, чем водопоглощение контрольного образца. Таким образом, наибольшая эффективность активации жидкого стекла проявляется при обработке 5-типроцентного раствора $[Na_2SiO_3]_n$ в течение 45—60 секунд. Данный режим можно рекомендовать в качестве рационального режима активации жидкости затворения.

3.4. Выводы по третьей главе

1. Методом планирования экспериментов получены адекватные регрессионные уравнения, описывающие морозостойкость, прочность цементного камня при сжатии и при изгибе, сроки схватывания цементного теста, расход воды для его затворения.

2. Определено, что наибольшую прочность при сжатии и при изгибе цементного камня и мелкозернистого бетона обеспечивают следующие режимы ММА: а) частота вращения ротора от 3500 до 4000 об/мин, продолжительность активации 2—3 минуты, количество хлорида кальция 0,1% от массы цемента; б) частота вращения ротора от 3700 до 4100 об/мин, продолжительность активации 2—2,5 минуты, количество тиосульфата натрия 0,08% от массы цемента. Соблюдение рациональных режимов приводит к снижению водопоглощения от 30 до 35 %, повышению темпа набора прочности в 1,1—1,44 раза и повышению морозостойкости в 1,3—1,5 раза по сравнению с контрольным образцом.

3. Установлено, что ММА раствора хлорида кальция в рациональном режиме обеспечивает уменьшения величины максимального диаметра пор в 1,8 раза (со 160 нм до 90 нм), сокращение площади удельной поверхности в 1,7—2 раза и к сокращению суммарного объема пор в 1,6 раз. Такая оптимизация порового

пространства способствует повышению механической прочности материала.

4. Определены рациональные параметры ММА воды с органическими добавками: а) частота вращения ротора от 3300 до 3500 об/мин, продолжительность активации 2 мин, концентрации С-3 0,005 % от массы цемента; б) частота вращения ротора 3500 об/мин, время активации 2 мин, количество ПВА от 0,05 до 0,07% массы цемента; в) частота вращения ротора от 3300 до 3500 об/мин, время активации 1—1,5 мин, *Na*-КМЦ в количестве от 0,005 до 0,012 % массы цемента. Бетонные смеси, приготовленные при соблюдении найденных режимных параметров, характеризуется наибольшим сохранением подвижности (90 %) в течение часа, увеличением от 1,5 до 2 раз осадки конуса и повышением связности в среднем на 35%. Мелкозернистый бетон на активированных в рациональных режимах водных системах с органическими добавками имеет наибольшую прочность 23—26 МПа, в 1,3 раза превышающую прочность при сжатии контрольного образца, наибольшую плотность 2335 кг/м^3 , отличается ускоренными темпами набора прочности.

5. Найдено, что при затворении бетона активированным раствором жидкого стекла, для обеспечения наилучших физико-механических характеристик необходимо в течение 45—60 сек проводить активацию раствора, содержащего от 4,5 до 5,5 % жидкого стекла. При этом прочность повышается на 13 % по сравнению с прочностью бетона на не активированных растворах такой же концентрации и почти в 2 раза – по сравнению с контрольным составом без жидкого стекла. Термостойкость МЗБ на ММА растворах возрастает на в 1,75 раза и в 2,33 раза, а химическая стойкость – в 2,3 раза и 2,7 раза по сравнению с МЗБ на не активированных растворах и контрольным составом на не активированной воде, соответственно.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА МЕХАНОМАГНИТОАКТИВИРОВАННЫХ ЗАТВОРИТЕЛЯХ

В предыдущих главах было установлено, что цементные композиты, приготовленные на ММА растворах с пониженной концентрацией модифицирующих добавок, обладают водопоглощением меньшим, чем водопоглощение контрольных бездобавочных образцов, а также образцов, приготовленных на не активированных растворах соответствующих добавок. Снижение водопоглощения, как правило, указывает на изменение структуры порового пространства в части соотношения капиллярных пор и гелевых пор. Известно, что увеличение доли капиллярных пор способствует снижению прочности и долговечности бетона, а увеличение доли гелевых пор, напротив, повышает прочность бетона, его водонепроницаемость и морозостойкость [314]. Исследование свойств мелкозернистых бетонов показали, что бетоны на ММА воде с добавкой имеют большую прочность при сжатии и при изгибе, а также большую плотность по сравнению с контрольными образцами на не активированных растворах.

С целью выяснения причин повышения плотности модифицированного бетона были проведены исследования фазового состава и структуры образцов цементного камня при помощи дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГА) и качественного рентгенофазового анализа (РФА). Термограммы образцов были получены на установке «Дериватограф» Q-1000 фирмы ИОМ (Венгрия). Скорость нагревания проб при опыте составляла 10°С/мин, нагрев проводили от комнатной температуры (20-22°С) до 1000 °С. Общий фазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием $Cu_{k-\alpha}$ излучения (длина волны $l = 1.5417737 \text{ \AA}$). Запись дифракционной картины на диаграммную ленту производилась в диапазоне углов от 0 до 80°.

4.1. Влияние механомагнитной активации растворов электролитов на фазовый состав и структуру цементного камня

Для анализа были выбраны образцы цементного камня, полученного при условиях, описанных в таблице 4.1.1. Сопоставление кривых ДТА, ДТГ и ТГ исследуемых образцов представлены на рисунках 4.1.1-4.1.3, соответственно.

Таблица 4.1.1 – Режимы ММА и количества добавок-электролитов

№ состава	Вид добавки	Количество добавки, % массы цемента	Частота вращения ротора, об/мин	Время активации, сек.
1	-	-	-	-
2	-	-	4000	150
3	Хлорид кальция (ХК)	3	-	-
4	Тиосульфат натрия (ТН)	0,3	-	-
5	Хлорид кальция	0,1	4000	120
6	Тиосульфат натрия	0,08	4000	150

Термическое разложение всех образцов проходило в три этапа, о чем свидетельствует наличие трех выраженных эндотермических эффектов на рисунке 4.1.1.

Первый эндотермический эффект наблюдается при температурах от 100 до 300 °С (на рисунке 4.1.1 отмечены температуры максимумов эффектов) и соответствует потере свободной воды, части воды, входящей в состав этtringитоподобной фазы и гидроалюминатов кальция [320]. Широкая впадина в рассматриваемом интервале температур на кривой ДТА контрольного образца указывает на постепенное удаление физически связанной воды, обусловленное наличием в образце пор, характеризующихся большей дисперсией размеров. Остальные образцы цементного камня характеризуются более однородным размером пор, поскольку пик на кривых ДТА, соответствующий первому температурному эффекту, имеет более острую форму. Другим отличием является смещение эндоэффекта в сторону более высоких температур, что особенно проявляется в составах с добавкой $CaCl_2$. В связи с тем, что пик в области от 180 до 200 °С принято относить

к *Afm*-фазе [321], значительное – на 55 °С – смещение первого пика может быть свидетельством либо образования *Afm*-фазы несколько иного состава, чем в контрольном образце, либо образования большего количества гидроалюминатов кальция. У образца на активированной воде без добавок первый эндоэффект смещен на 33°С относительно контрольного образца, что может указывать на образование большего количества слабо закристаллизованных гидроалюминатов кальция.

В цементном камне составов, содержащих тиосульфат натрия, максимум первого эндотермического эффекта находится в пределах от 135 до 145 °С и имеет значительную глубину, что позволяет предположить повышенное образование этрингита, однако для окончательной идентификации *Aft*-фазы дополнительное исследование.

Второй эндоэффект, наблюдаемый при температурах от 470 до 530 °С, связан с дегидратацией гидроксида кальция. Наибольшая глубина пика и более пологий левый склон на кривой ДТА контрольного образца свидетельствует о более высокой степени закристаллизованности портландита в данном образце, в то время как гидроксид кальция в цементном камне на ММА растворах находится в более аморфном состоянии. Образование в камне на активированных растворах кристаллов $Ca(OH)_2$ меньшего размера подтверждается также смещением второго эндоэффекта в сторону низких температур [320]. Дегидратация портландита сопровождается потерей массы в более узком диапазоне температур и в более быстром темпе при нагревании образцов на ММА растворах электролитов, что также указывает на слабую закристаллизованность $Ca(OH)_2$.

Поскольку на кривых ДТА отсутствует один из эндоэффектов при температурах от 300 до 350 °С, характеризующих наличие в образце кубического C_3AH_6 [322], наличие впадины в области от 470 до 530 °С можно полностью отнести на счет портландита, считая, что в исследуемых пробах кубический гидроалюминат кальция содержится в незначительном количестве.

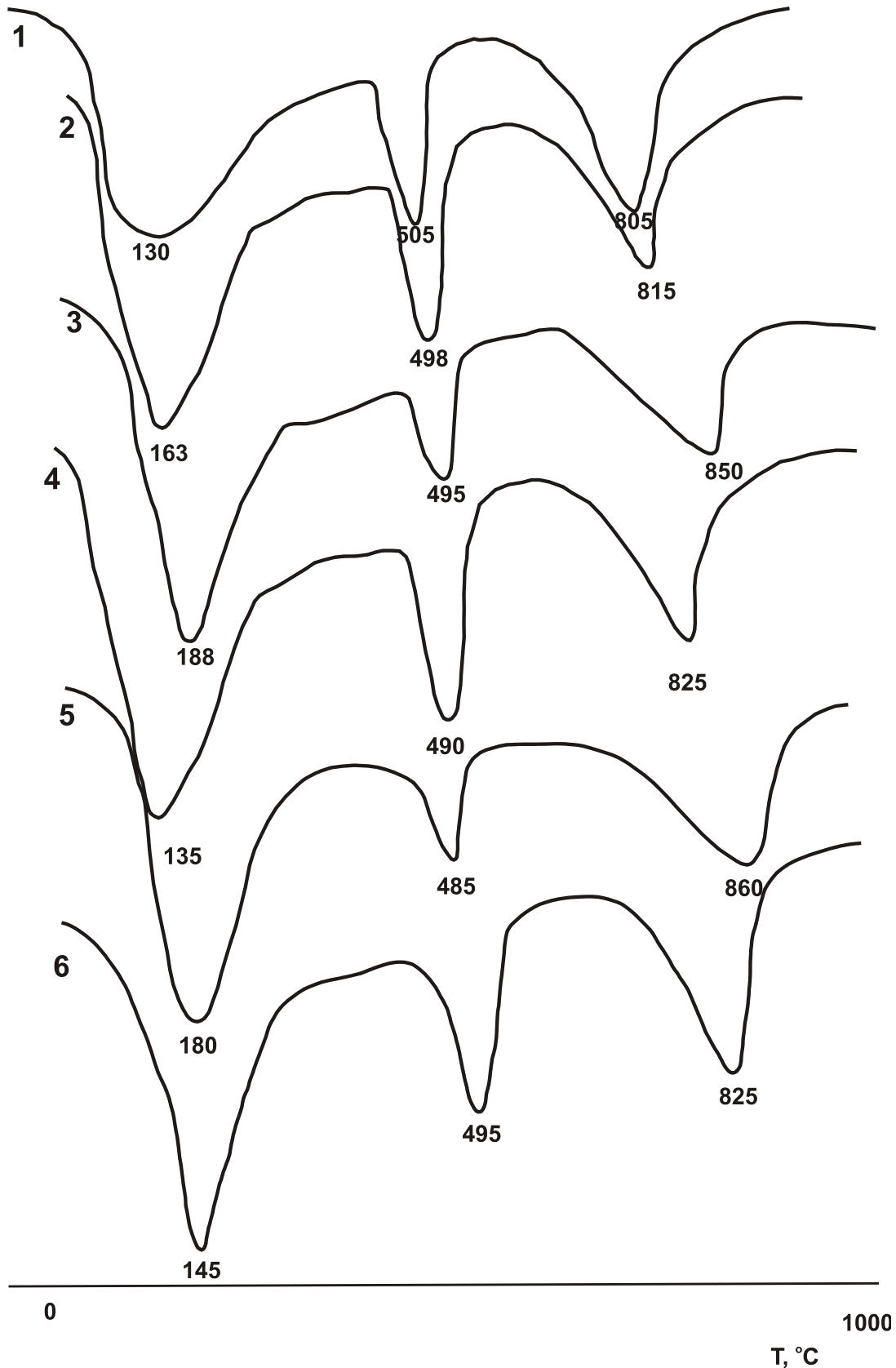


Рисунок 4.1.1 – Кривые ДТА проб цементного камня:
 1-контрольный (без добавок и без MMA); 2-на MMA воде; 3-на не активированном растворе ХК (3% массы цемента); 4-на не активированном растворе ТН (0,3% массы цемента); 5-на MMA растворе ХК (0,1% массы цемента); 6-на MMA растворе ТН (0,08% массы цемента)

Третий пик при температурах от 580 до 800 °С, вызванный дегидратацией силикатной фазы цементного камня, а также разложением кальцита, наиболее выражен у образцов на ММА растворах. Более пологий левый склон при третьем эндоэффекте на кривых образцов, приготовленных на ММА растворах, указывает на образование более прочных связей в фазе *C-S-H*, характерных для низкоосновных гидросиликатов кальция. Смещение температурного максимума третьего эндоэффекта в сторону более высоких температур позволяет утверждать, что гидросиликаты кальция в образцах на ММА воде и растворах лучше закристаллизованы, чем в контрольном образце. У образца на ММА воде наблюдается незначительное смещение максимума третьего эндоэффекта вправо, несколько более значительное смещение имеет место на кривых ДТА образцов с ТН, а кривые ДТА образцов, содержащих ХК, характеризуются значительным сдвигом максимума – на 55 °С. Столь заметное смещение температурного максимума у пробы состава №5 вызвано, образованием большого количества наноразмерных центров кристаллизации в результате механомагнитной активации раствора хлорида кальция, как было показано в главе 2. Менее заметный эффект для составов, содержащих $Na_2S_2O_3$, может быть объяснен лучшей растворимостью данной соли в воде по сравнению с $CaCl_2$.

Кривые ДТГ на рисунке 4.1.2 так же, как и кривые ДТА, характеризовались тремя максимумами, соответствующими потерям массы при каждом из термоэффектов.

По форме кривых ДТГ можно судить о скорости потери массы образцами при нагревании. Механомагнитная активация приводит к сужению температурного интервала, сопровождавшегося потерей массы, вызванной дегидратацией гидроксида кальция (второй пик), и одновременному расширению границ температур, при которых происходит дегидратация силикатной фазы и разрушение кальцита (третий пик) по сравнению с контрольным составом. Следовательно, в пробах составов на ММА растворах образуется большее количество хорошо закри-

сталлизованной фазы *C-S-H* за счет лучшего связывания кальция в гидросиликаты, а портландит представлен более аморфным состоянием. Аналогичный эффект наблюдается и на кривых ДТГ образцов с добавками ХК и ТН, но в данных составах (№3 и №5) количество электролита в десятки раз выше, чем в составах №4 и №6 на ММА растворах тех же добавок.

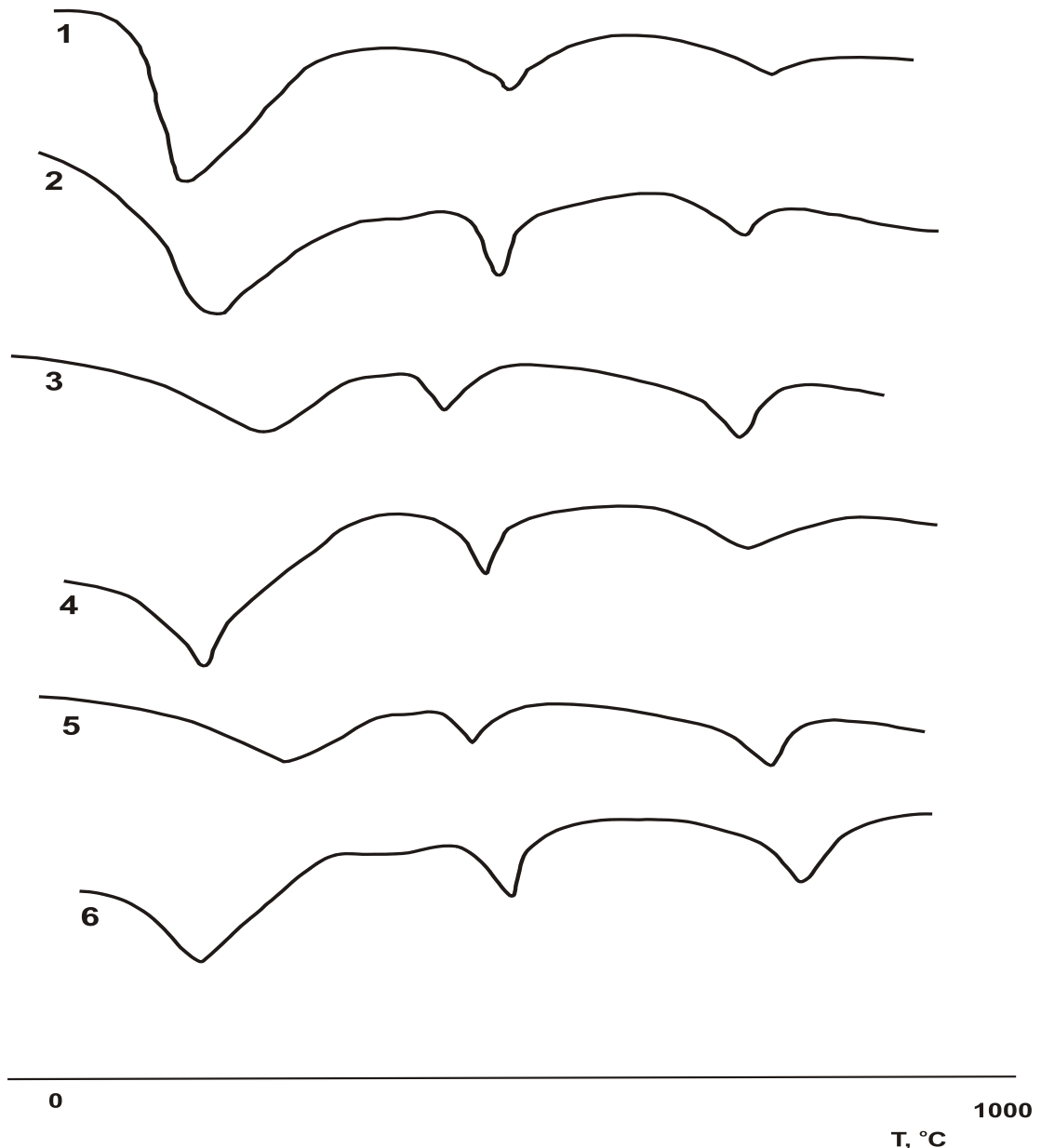


Рисунок 4.1.2 – Кривые ДТГ проб цементного камня:

1-контрольный (без добавок и без ММА); 2-на ММА воде; 3-на не активированном растворе ХК (3% массы цемента); 4-на не активированном растворе ТН (0,3% массы цемента); 5-на ММА растворе ХК (0,1% массы цемента); 6-на ММА растворе ТН (0,08% массы цемента)

Сопоставление кривых ТГ на рисунках 4.1.3 и 4.1.4 также демонстрирует образование в цементном камне, приготовленном на ММА растворах электролитов, большего количества гидросиликатов кальция и меньшего количества портландита по сравнению с контрольным образцом. Изменение соотношения между фазами CH и $C-S-H$ в активированном образце с ТН сопоставимо с аналогичным изменением в не активированном образце, содержащем добавку в количестве 0,3% массы вяжущего.

Кривая ТГ пробы состава №3 на не активированном растворе ХК (3% массы цемента) характеризуется большой потерей веса во время первого эндозффекта, что вызвано повышенной гидратацией алюминатной составляющей цементного клинкера, характерной для действия данной добавки [321].

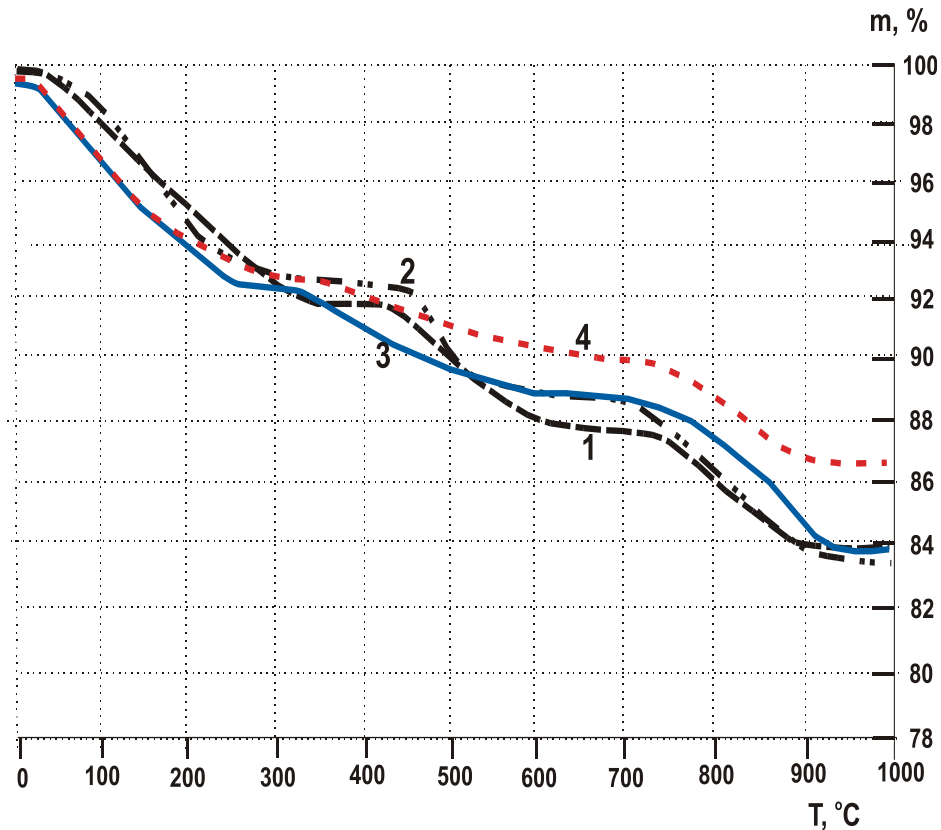


Рисунок 4.1.3 – Кривые ТГ проб цементного камня:

1-контрольный (без добавок и без ММА); 2-на ММА воде; 3-на не активированном растворе ТН (0,3% массы цемента); 4-на ММА растворе ТН (0,08% массы цемента)

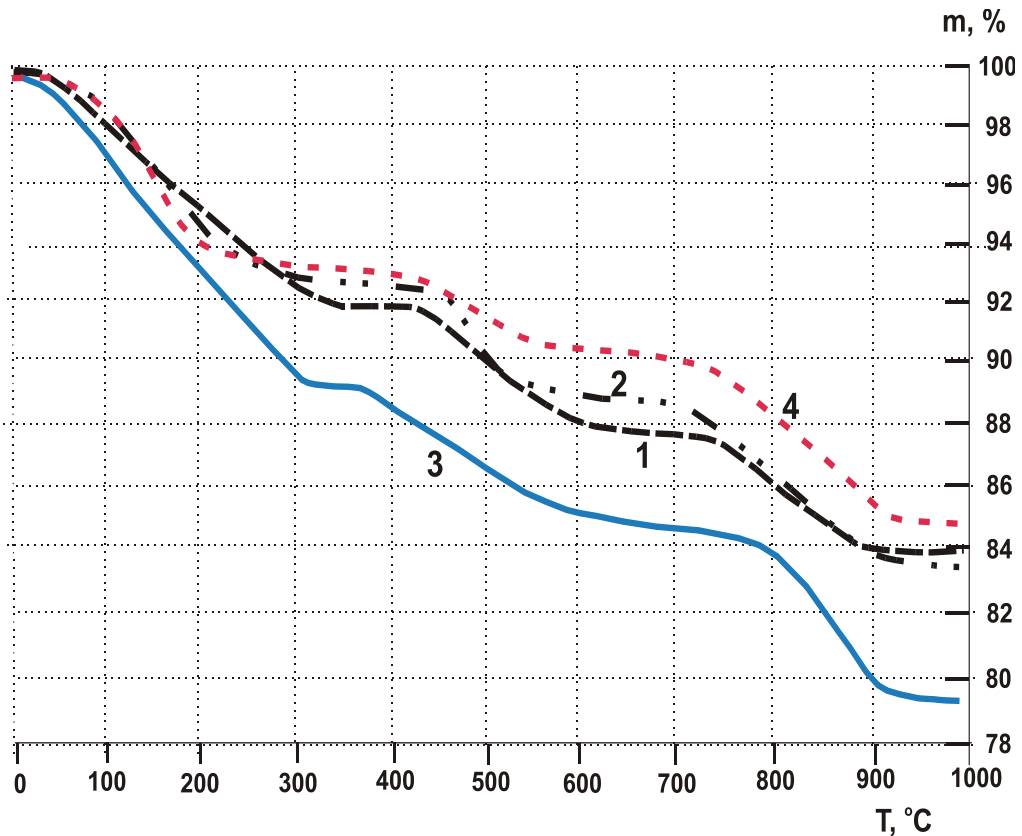


Рисунок 4.1.4 – Кривые ТГ проб цементного камня:

1-контрольный (без добавок и без MMA); 2-на MMA воде; 3-на не активированном растворе ХК (3% массы цемента); 4- на MMA растворе ХК (0,1% массы цемента)

На рисунке 4.1.5 представлены рассчитанные по кривым ТГ потери массы изучаемыми образцами (см. таблицу 4.1.1), иллюстрирующие соотношения степени дегидратации на разных стадиях термической деструкции цементного камня.

Наибольшей потерей массы характеризуется образец цементного камня состава №3 (3% массы цемента хлорида кальция), а наименьшей – образцы на активированных растворах электролитов. Сопоставление гистограмм контрольного образца №1 и образца №2 на активированной воде позволяет сделать вывод о том, что MMA способствует уменьшению крупных пор (снижение потери физически связанной воды), уменьшению количества портландита, а также лучшему связыванию кальция в гидросиликаты (ГСК). Применение добавок усиливает данные эффекты.

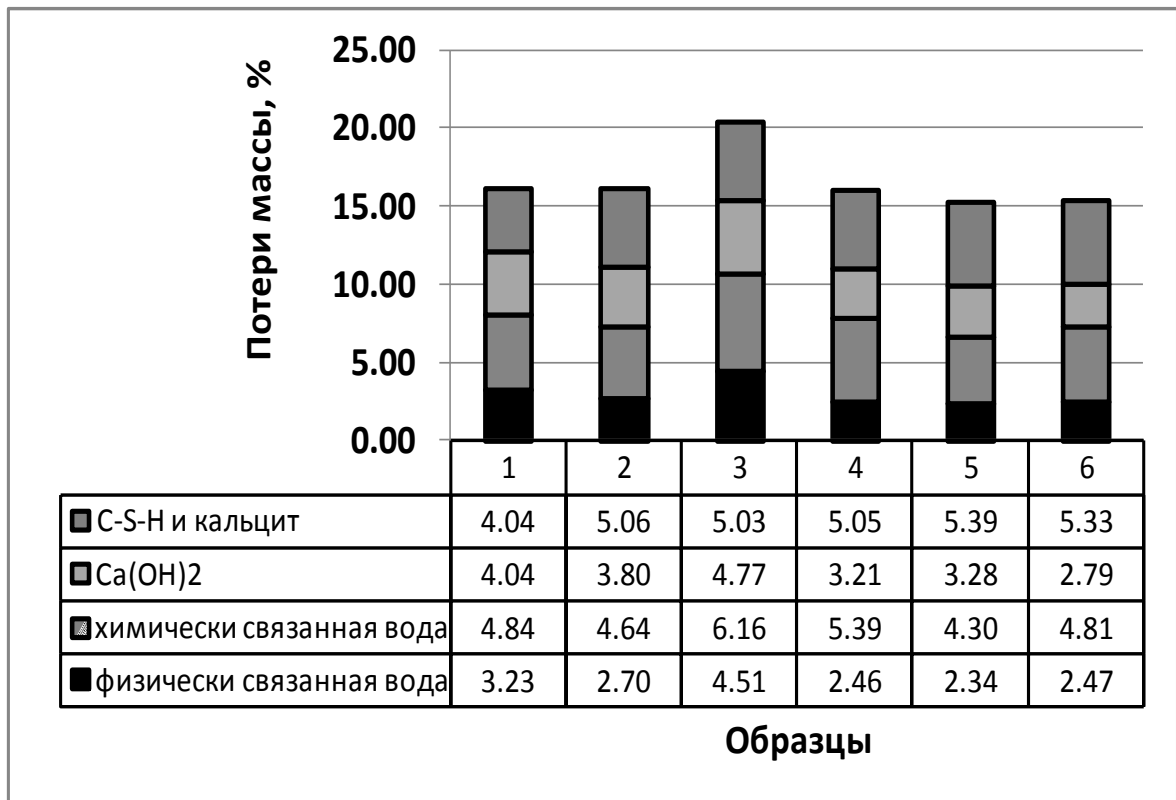


Рисунок 4.1.5 – Потери массы при высокотемпературном нагреве проб цементного камня: 1-контрольный (без добавок и без MMA); 2-на MMA воде без добавок; 3-на растворе ХК (3% массы цемента); 4-на растворе ТН (0,3% массы цемента); 5-на MMA растворе ХК (0,1% массы цемента); 6-на MMA растворе ТН (0,08% массы цемента)

Потери массы, обусловленные дегидратацией $Ca(OH)_2$ у образцов на MMA растворах, оказалась значительно меньше, чем при дегидратации $C-S-H$, что указывает на повышенную степень гидратации цемента после затворения цементного теста активированными растворами электролитов. У контрольного образца потери массы, связанные с разрушением гидросиликатов кальция и кальцита, и потери массы при дегидратации портландита, различаются не столь значительно. Кроме того, сами потери массы при дегидратации гидроксида кальция у контрольного образца выше, чем у образцов на MMA растворах, а потери массы, обусловленные дегидратацией силикатной фазы, напротив, ниже, чем у активированных образцов.

Таким образом, механомагнитная активация жидкости затворения обуславливает качественные изменения в структуре цементного камня, что позволит по-

лучать мелкозернистые бетоны, отличающиеся однородной монолитной структурой и повышенными характеристиками прочности и морозостойкости.

С целью более глубокого анализа фазового состава получаемых образцов были проведены рентгенографические исследования цементного камня, затворенного активированными растворами тиосульфата натрия. На рисунках 4.1.6-4.1.8 приведены рентгенограммы изучаемых образцов.

При введении добавок в цементном камне образуется большее количество портландита, поскольку интенсивность отражений $d_n=(4,91; 3,11; 2,628; 1,68; 1,48; 1,45 \text{ \AA})$ на рентгенограммах составов с добавками выше соответствующих пиков бездобавочного образца, что указывает на повышение степени гидратации алитовой фазы. В то же время на рентгенограммах образцов, приготовленных на активированных растворах, интенсивность рефлекса $4,89\text{—}4,91 \text{ \AA}$ несколько ниже, чем у образцов на не активированных растворах с добавками, причем пики на рентгенограммах образцов, содержащих хлорид кальция, более узкие и высокие. Снижение интенсивности пиков извести на рентгенограммах образцов на ММА-растворах может быть связано с уменьшением размеров кристаллов портландита.

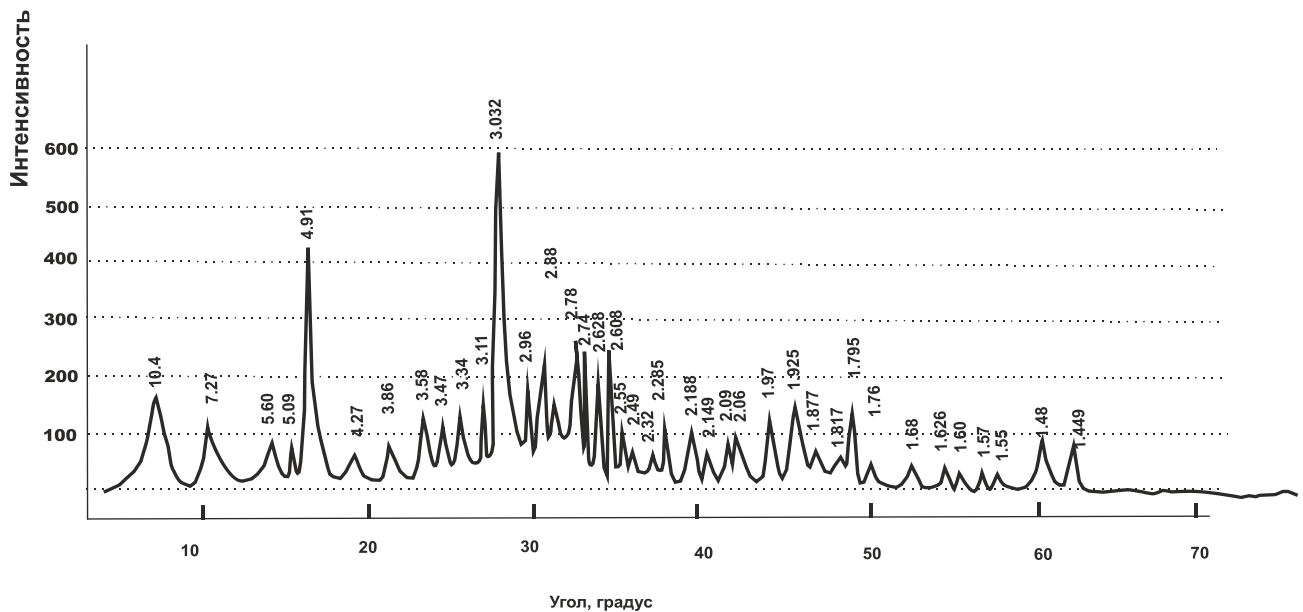


Рисунок 4.1.6 – Рентгенограмма контрольного образца цементного камня

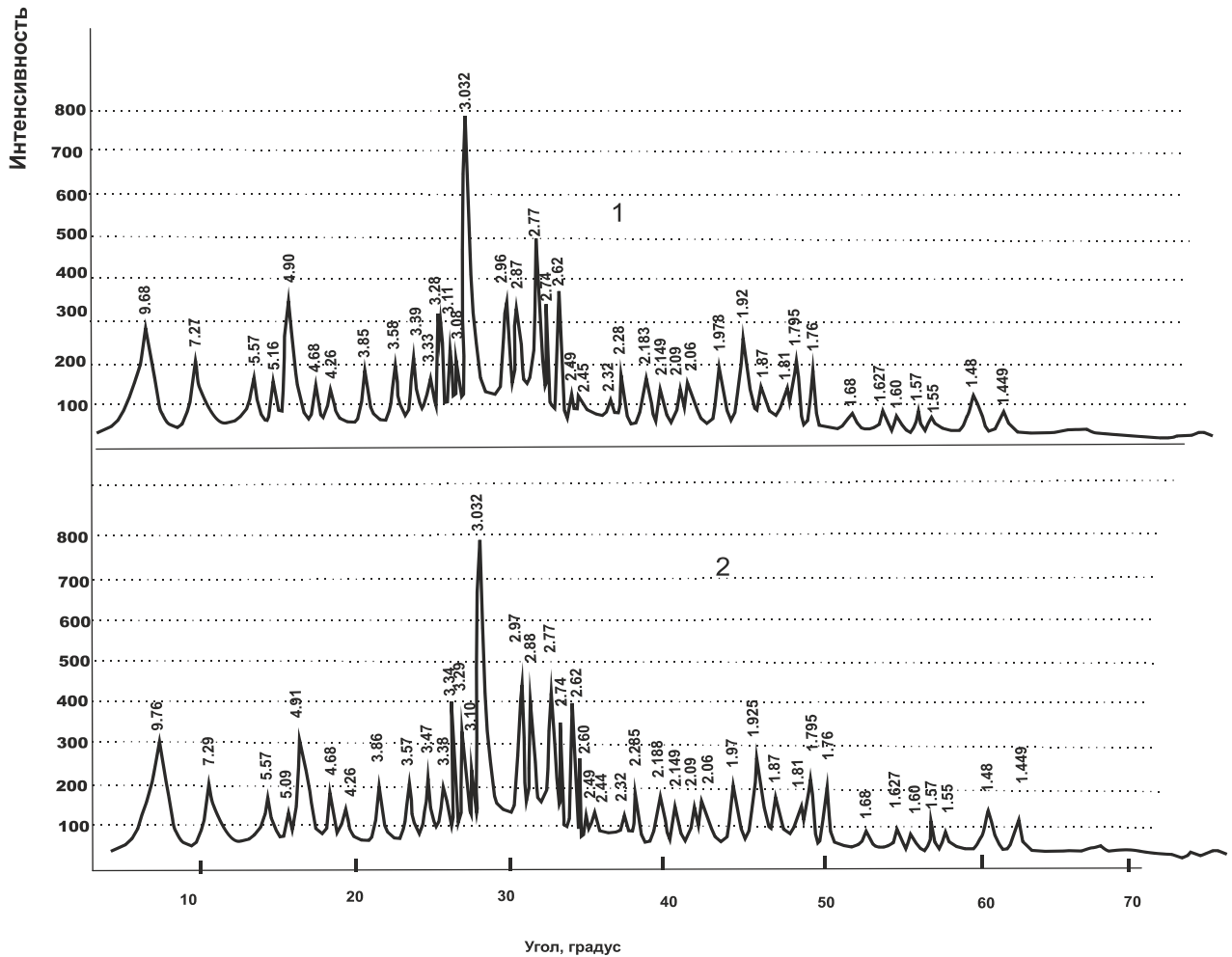


Рисунок 4.1.7 – Рентгенограммы образцов цементного камня:
 1- приготовленного на 0,08%-ном механомагнитоактивированном растворе тиосульфата натрия; 2- приготовленного на не активированном 0,3%-ном растворе тиосульфата натрия

Добавки хлоридов кальция или натрия способствуют повышению прочности композита за счет снижения размеров блоков мозаики портландита [323]. На рентгенограммах образцов, приготовленных на активированных растворах тиосульфата натрия, более выражены рефлекссы, соответствующие гидроалюминатам кальция типа CAH_{10} , C_2AH_8 и C_4AH_{13-19} $d_n=(2,88; 1,76 \text{ \AA})$, и в меньшей степени – кубическому C_3AH_6 $d_n=(5,09; 3,37; 1,68 \text{ \AA})$. При введении в цементное тесто хлорида кальция наблюдается увеличение интенсивности пиков, соответствующих гексагональным гидроалюминатам кальция, интенсивность рефлекса 5,14, отнесенного к кубическому C_3AH_6 , повышается, а рефлексов 3,37 и 1,68 \AA несколько снижается по сравнению с составом, содержащим тиосульфат натрия [24]. Снижение линий 2,77 и 2,74 \AA у образцов с хлоридом кальция по отношению к кон-

трольному образцу свидетельствует о более полной гидратации силикатной фазы [320]. На рентгенограмме образца, приготовленного на не активированном растворе хлорида кальция интенсивность пика тоберморитового геля 7,13 ниже, чем у образца, затворенного активированным раствором, что может указывать на слишком быстрое схватывание цементного теста при повышении количества добавки. Следовательно, применение ММА растворов тиосульфата натрия и хлорида кальция пониженной концентрации, способствуют стабилизации гексагональной *AFm*-фазы, отмечаемую рядом авторов [320, 324], и тем самым повышению плотности цементного камня.

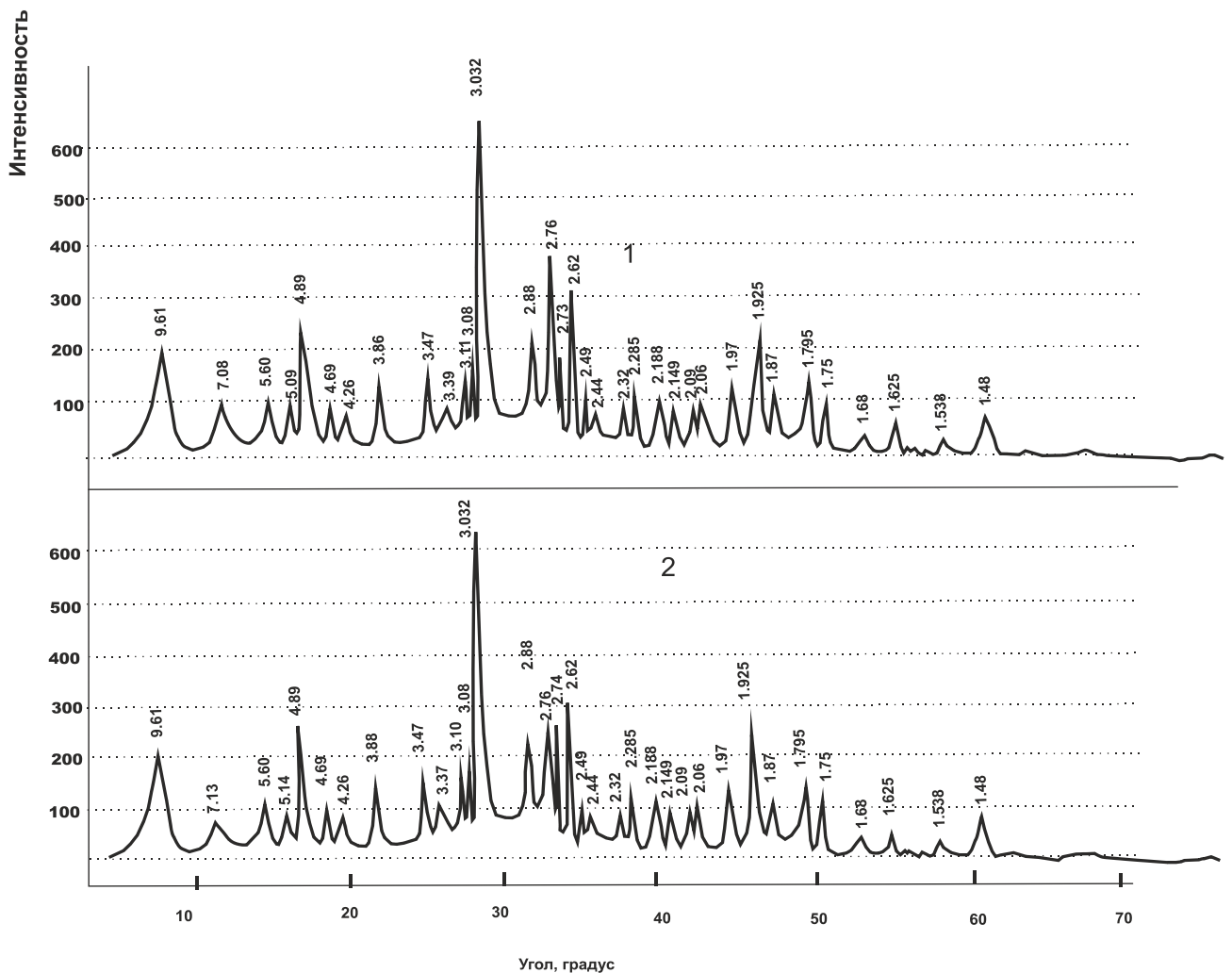


Рисунок 4.1.8 – Рентгенограммы образцов цементного камня:

1- приготовленного на 0,1%-ном механомагнитоактивированном растворе хлорида кальция; 2- приготовленного на не активированном 3%-ном растворе хлорида кальция

На рентгенограммах образцов с добавкой тиосульфата натрия наблюдается повышение интенсивности линий этtringита $d_n=(9.76; 5.60; 4.69; 3.47; 3.032; 2.77; 2.149; 1.57 \text{ \AA})$ по сравнению с бездобавочным образцом, а на рентгенограммах образцов с добавкой хлорида кальция – увеличение интенсивности линий низкосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция $d_n=(2.188; 1.626 \text{ \AA})$. Следов гидрохлоралюмината кальция практически не обнаружено. Затворение цементного теста активированными растворами способствует также скорейшей перекристаллизации силикатной составляющей в низкоосновные гидросиликаты кальция, о чем свидетельствует усиление пиков гиролита $d_n=(3.86; 1.87 \text{ \AA})$, ксонотлита $4,266 \text{ \AA}$ и фошагита $d_n=(2.49; 2.44; 2.32 \text{ \AA})$.

Механомагнитная активация водных растворов электролитов, не изменяя состава образующихся фаз, приводит к изменению соотношения между высокоосновными и низкоосновными гидросиликатами кальция, а также способствует стабилизации алюминатных фаз, кристаллизующихся в виде кристаллитов, имеющих гексагональную сингонию, обеспечивающую плотную упаковку кристаллов. Данный вывод подтверждается снижением водопоглощения образцами цементного камня, приготовленными на активированных растворах рассматриваемых электролитов от 20 до 23 % по сравнению с бездобавочным образцом. Снижение водопоглощения у образцов на ММА-растворах обусловлено как улучшением структуры цементного камня, так и уменьшением количества капиллярных пор за счет совместного действия механомагнитной обработки воды затворения и введения добавок. С водопоглощением тесно связана морозостойкость бетона. Действительно, результаты экспериментов показали увеличение морозостойкости мелкозернистого бетона, приготовленного на ММА воде затворения [325].

Таким образом, лучшее структурообразование происходит в цементном камне, затворенном на ММА воде с добавками $CaCl_2$ и $Na_2S_2O_3$, количество которых соответственно в 30 и в 3,75 раза меньше традиционно используемого на практике. Механическая и механомагнитная обработка растворов электролитов, используемых для затворения цемента, улучшает прочностные свойства цемент-

ного камня и мелкозернистого бетона. Изменением режимов и времени обработки воды можно управлять прочностными свойствами бетонов. Это открывает широкие перспективы для получения строительных материалов, изделий и конструкций повышенной плотности, прочности, морозостойкости, которые отвечают самым современным требованиям и могут использоваться для изготовления изделий из мелкозернистого бетона.

4.2. Исследование фазовых превращений в цементном камне на механомагнитноактивированных растворах органических добавок

Анализ состава фаз в искусственном камне, содержащем органические добавки, проводили на образцах, показавших наибольшую прочность при сжатии и при изгибе в проектном возрасте, а также на образцах на не активированных растворах. Пробы испытываемых образцов, выдержанных в нормальных условиях в течение 4 недель после затворения, отбирались из внутреннего слоя образца и растирались до крупности частиц 0,8 мм.

4.2.1. Анализ фазовых превращений в цементном камне на механомагнитноактивированных растворах Na-КМЦ

В анализе участвовали пробы образцов, полученных по режимам в соответствии с таблицей 4.2.1.1.

Таблица 4.2.1.1 – Концентрация Na-КМЦ и режимные параметры механомагнитной активации изучаемых образцов

№ образца	Количество добавки, % от массы цемента	Частота вращения ротора, об/мин	Время активации, сек
1	0,012	3300	100
2	3	-	-
3	-	-	-

Кривые ДТА и ДТГ образцов №1 и №2, представленные на рисунке 4.2.1.1, имеют по три эндотермических эффекта, характерных для дегидратации цементного камня, и два слабовыраженных экзотермических эффекта, которые сопровождалось незначительными потерями массы. Один из экзотермических эффектов – при температуре от 610 до 650 °С – связан с выгоранием органического вещества и частичной перекристаллизацией в более плотные структуры, такие как волластонит, а другой – при температуре от 800 до 850 °С – обязан своему появлению перекристаллизации тоберморита.

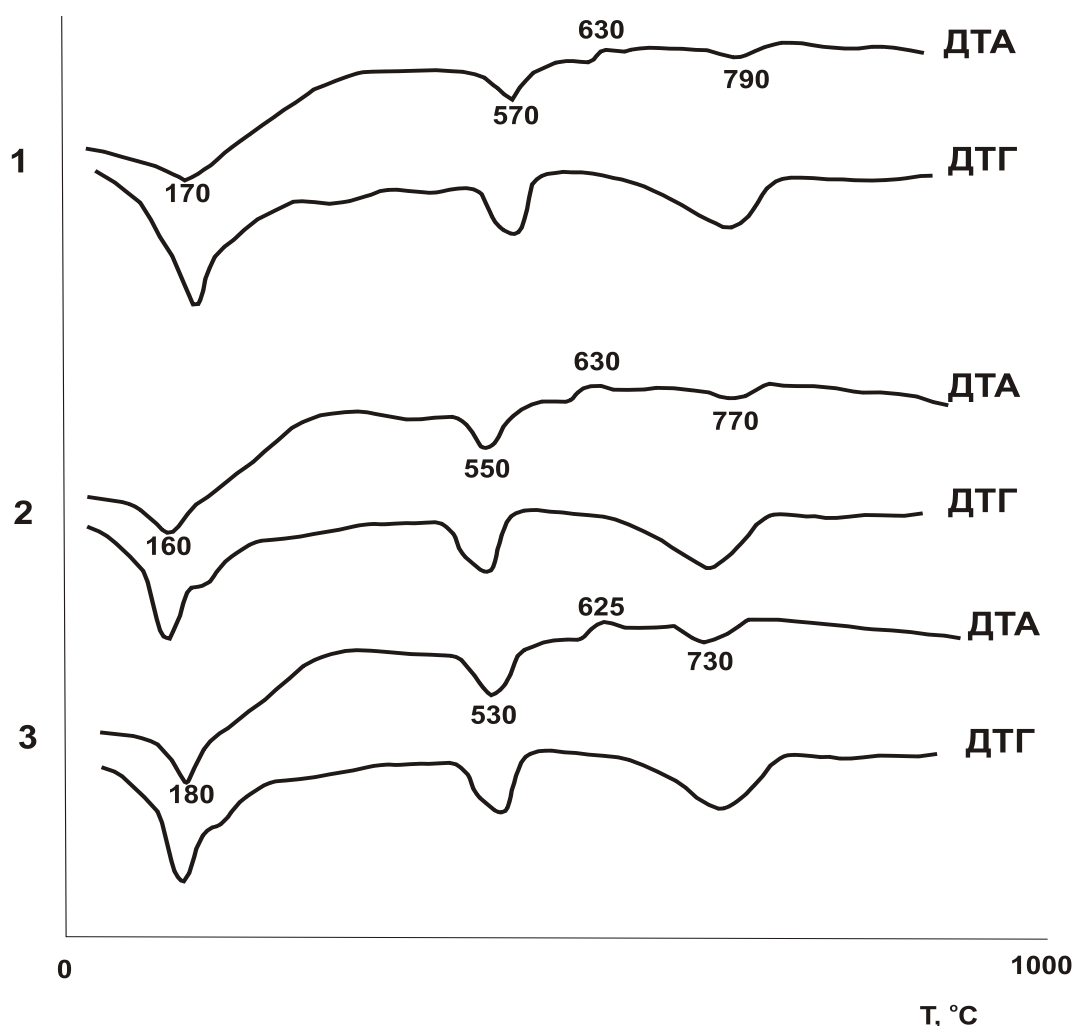


Рисунок 4.2.1.1 – Кривые ДТА и ДТГ образцов цементного камня:
 1-на ММА растворе Na-КМЦ (0,012 % от массы цемента); 2-на не активированном растворе Na-КМЦ (3 % от массы цемента); 3-контрольный (без добавки и без активации)

Первый температурный максимум в области от 60 до 360 °С, соответствующий удалению влаги из пор цементного камня и части воды, содержащейся в *Aft*-фазах, гидроалюминатах и гидроферритах кальция, у образца на ММА растворе карбоксиметилцеллюлозы смещен на 10 °С в сторону более низких температур относительно контрольного образца. На кривой ДТГ образца с 3% *Na*-КМЦ, приготовленного по традиционной технологии (№2), первый эндотермический пик смещен в сторону более низких температур на 10 °С относительно образца на не активированном растворе и на 20 °С относительно контрольного образца. На кривой ДТГ образца №2 (на не активированном растворе *Na*-КМЦ) первый пик имеет сложную форму, что может указывать на присутствие в данном образце алюминатных фаз сложного (переменного) состава либо на начало перекристаллизации гексагональных гидроалюминатов в кубический.

Второй эндотермический эффект при температурах от 510 до 610 °С, соответствующий дегидратации гидроксида кальция, также отличается смещением пика на 20 °С на кривой ДТА образца на ММА растворе добавки. Более пологий левый склон на кривой ДТГ образца №2 (3% *Na*-КМЦ без активации), свидетельствует о наличии в данном образце более крупных кристаллов портландита по сравнению с образцом №1. В то же время, смещение максимума эффекта на кривых образца №1 в сторону высоких температур указывает на лучшую закристаллизованность фазы *СН*. Наибольшая глубина второго температурного максимума на кривой ДТА контрольного образца обусловлена повышенным образованием портландита в образце на не активированной воде без добавки. Следовательно, в цементном камне на ММА растворе образовался портландит, более однородный по степени закристаллизованности и размерам кристаллов, чем в цементном камне на не активированном растворе карбоксиметилцеллюлозы, поскольку большое количество добавки приводит к двум противоположно направленным эффектам. С одной стороны, добавка препятствует процессам гидролиза и гидратации клинкера сразу после затворения, а, с другой – способствует скоплению и коагуляции $Ca(OH)_2$ в тех микрообъемах, где она отсутствует.

Смещение максимума третьего эндоэффекта в области от 670 до 840 °С у образца на ММА растворе *Na*-КМЦ на 20 °С в сторону более высоких температур однозначно указывает на повышение прочности связей в фазе *C-S-H* и образование большего количества кальцита. Причиной различия в кинетике дегидратации силикатной фазы может служить лучшее связывание кальция в гидросиликаты за счет образования более мелких кристаллов вследствие механомагнитной активации раствора добавки и более однородного ее распределения в объеме раствора.

На термограммах обоих образцов имеются незначительные экзоэффекты в области от 620 до 640 °С с максимумом при 630 °С, обусловленные термической деструкцией органического вещества, а также еще менее заметные экзотермические эффекты при температурах от 830 до 860 °С, появление которых может быть связано с присутствием в образцах тоберморита.

По кривым ТГ, представленным на рисунке 4.2.1.2, были рассчитаны потери масс на каждой стадии термического разложения рассматриваемых образцов цементного камня.

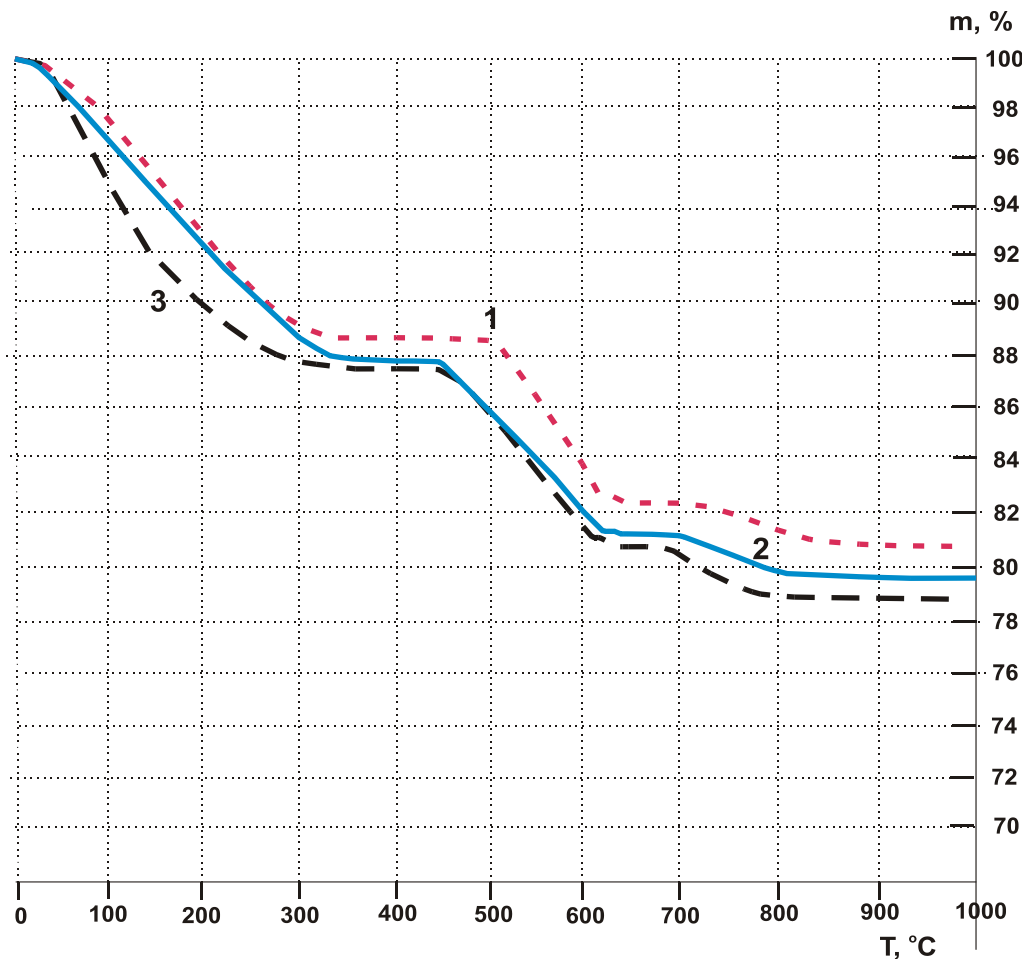


Рисунок 4.2.1.2 – Кривые ТГ образцов цементного камня:

1-на ММА растворе Na-КМЦ (0,012 % от массы цемента); 2-на не активированном растворе Na-КМЦ (3 % от массы цемента); 3-контрольный (без добавки и без активации)

Согласно кривым ТГ, наименьшая потеря массы имеет место при нагреве образца на механомагнитоактивированном растворе Na-КМЦ. Более точные результаты расчетов представлены на рисунке 4.2.1.3. Цементный камень на ММА растворе натрий-карбоксиметилцеллюлозы отличается меньшим количеством физически связанной воды и одновременно большим количеством гидросиликатов кальция, что указывает на более полную гидратацию цемента, а также на образование более плотной структуры в случае применения жидкофазной активации.

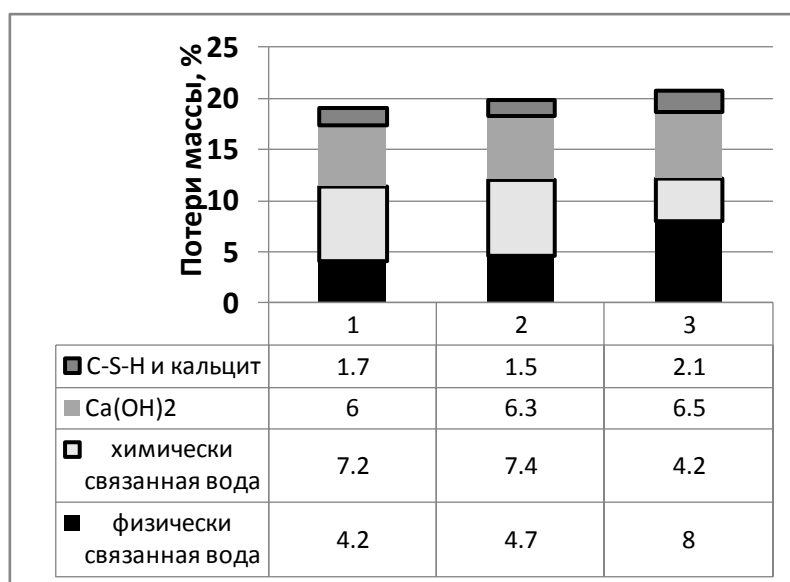


Рисунок 4.2.1.3 – Потери массы при высокотемпературном нагреве проб цементного камня:

1-на ММА растворе Na-КМЦ (0,012% массы цемента); 2-на не активированном растворе Na-КМЦ (3% массы цемента); 3-контрольный (без добавки и без активации)

По данным качественного РФА, на дифрактограммах, представленных на рисунках Д.1-Д.4 прил., обоих образцов присутствуют отражения, характерные для одних и тех же фаз: портландит, кальцит, кварц, гидросиликаты кальция, этрингит, моносulfоалюминат кальция (ГСАК-1) и других гидроалюминатов кальция. Такие же фазы обнаружены на дифрактограмме контрольного образца на

не активированной воде без добавки. Следовательно, при твердении цементного теста, затворенного как механомагнитоактивированным, так и не активированным раствором *Na*-КМЦ, не образуется принципиально новых фаз. Однако интенсивности рефлексов имеют ряд особенностей. Рассмотрим их более подробно.

1) Линии портландита в контрольном образце (см. рисунок Д.4 прил.) более интенсивны, чем в других образцах. На дифрактограмме образца на механомагнитоактивированном растворе карбоксиметилцеллюлозы (см. рисунок Д.1 прил.) гидроксид кальция представлен двумя не накладывающимися на линии кварца рефлексами $d_n=(4,91; 2,63 \text{ \AA})$, в контрольном образце и образце на не активированном растворе *Na*-КМЦ – двумя рефлексами $d_n=(4,93; 1,93 \text{ \AA})$, причем в контрольном образце пик 4,93 значительно выше, чем у других образцов, а у образца на ММА растворе несколько ниже, чем у образца, содержащего 3% КМЦ. Пик 4,93 возникает при облучении кристаллов портландита больших размеров, чем кристаллов, дающих на дифрактограммах пик 2,62 \AA [326]. На рисунке 4.2.1.4 представлены отношения интенсивностей рефлексов 4,93 и 2,62 \AA к суммарной интенсивности рефлексов портландита [327]. По графикам рисунка 4.2.1.4 можно сделать однозначный вывод об образовании более мелких кристаллов портландита, колюматирующих поры цементного камня бетона. Это может быть связано с образованием в образце на не активированном растворе как крупных, так и очень мелких кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

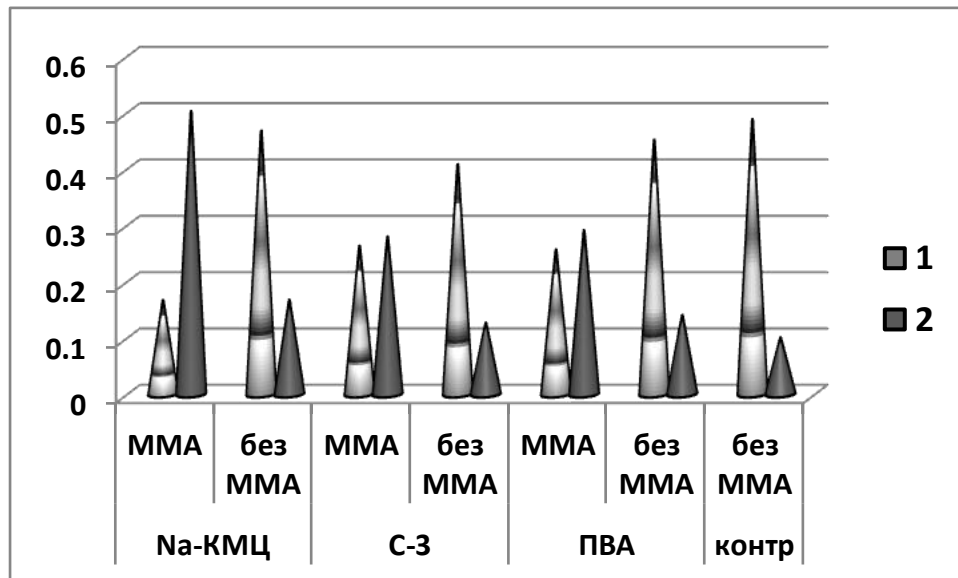


Рисунок 4.2.1.4 – Отношения интенсивности рефлексов: $d_n=4,93\text{Å}$ (1) и $d_n=2,63\text{Å}$ (2) к суммарной интенсивности рефлексов портландита

Поскольку эндотермический эффект образца, затворенного на активированном растворе, смещен в сторону высоких температур, можно утверждать, что ММА жидкости затворения способствует образованию большего числа мелких кристаллов портландита приблизительно одинакового размера [328]. Увеличение дозы добавки в образце на не активированном растворе, неравномерно распределенной в объеме твердеющей смеси, приводит к неравномерному распределению размеров кристаллов $Ca(OH)_2$. Проведенные испытания на прочность, представленные в главе 3, подтверждают факт улучшения прочностных свойств бетона, приготовленного на механомагнитоактивированных растворах пониженной концентрации.

2) К числу хорошо закристаллизованных структурных компонент бетона принадлежит кальцит ($CaCO_3$). На рентгенограмме образца на ММА воде с добавкой широко представлены линии кальцита $d_n=(3,86; 3,035; 2,28; 2,09; 1,927; 1,875; 1,44\text{ Å})$, интенсивность которых превышает соответствующие пики образца на не активированном растворе Na-КМЦ. В рентгенограмме образца на не активированном растворе присутствует меньше отражений кальцита $d_n=(3,035; 2,28; 1,875; 1,509\text{ Å})$. Большее количество кальцита, образовавшегося в камне, затворенном на ММА воде с добавкой, придает цементной матрице большую проч-

ность. Во время обработки воды затворения с добавкой в РПА происходит одновременное измельчение пузырьков растворенного газа, в состав которого входил и углекислый газ CO_2 . В результате в объеме жидкости затворения образуется множество нанопузырьков, которые и выступают в роли равномерно распределенных наномодификаторов, дополнительно связывающих ионы кальция в кальцит.

3) Рефлексы кварца $d_n=(4.21; 3.33; 2.45; 2.28; 2.235; 2.126; 1.978; 1.541; 1.383; 1.375; 1.372 \text{ \AA})$ в активированном образце имеют большую интенсивность по сравнению с образцом на не активированном растворе добавки. Это может указывать на лучшую закристаллизованность кварца в образце на ММА растворе карбоксиметилцеллюлозы.

4) Другими составляющими, обуславливающими прирост прочности цементного камня, являются гидросиликаты кальция (ГСК) $CSH(I)$ и $CSH(II)$. К линиям гидросиликатов кальция, не совпадающим с рефлексами кварца, отнесли следующие: в активированном образце $d_n=(3,57; 3,286; 3,24; 3,034; 2,965; 2,879; 2,7; 2,65; 2,187; 1,978; 1,875; 1,8234; 1,767; 1,66; 1,45; 1,22 \text{ \AA})$, в образце на не активированном растворе Na -КМЦ $d_n=(4,23; 3,25; 3,046; 2,788; 2,616; 2,19; 2,161; 2,118; 1,88; 1,825; 1,769; 1,548; 1,228 \text{ \AA})$. В аспекте формирования прочности цементного камня наиболее ценными представителями гидросиликатов кальция являются низкоосновные ГСК, однако отражения низкоосновных и высокоосновных гидросиликатов кальция очень часто совпадают или близки по значению, в связи с чем однозначно идентифицировать $CSH(I)$ и $CSH(II)$ в многокомпонентной системе затруднительно. Обычно к фазе $C-S-H$ любой основности наверняка можно отнести рефлексы $d_n=(3,04—3,07; 2,80; 1,83 \text{ \AA})$ [321, 329]. На дифрактограммах рассматриваемых образцов присутствуют все три пика, причем в области 2,80-2,82 имеется небольшое гало, характерное для ГСК. В целом интенсивность пиков $C-S-H$ у образца на ММА растворе карбоксиметилцеллюлозы несколько выше (от 12 до 15%) относительно аналогичных пиков у образца на не активированном растворе. Снижение интенсивности отражений портландита, увеличение интенсивности отражений $C-S-H$, уменьшение потери массы в области от 510 до 610 °С

при увеличении ее потери в области от 670 до 840 °С, а также смещение второго и третьего эндотермических эффектов в сторону больших температур позволяет сделать вывод о лучшем связывании кальция в низкоосновные гидросиликаты кальция в цементном камне на ММА растворе добавки.

5) Наиболее важной алюмосодержащей фазой является Aft – эттрингит, кристаллы которого, имеющие удлиненную игольчатую форму, хорошо заполняют пространство между кристаллами портландита, кальцита, ГСК, связывая их в единый конгломерат. В образце на ММА растворе добавки гидросульфоалюминат ГСАК-3 представлен линиями $d_n=(3,75; 3,57; 2,7; 2,187 \text{ \AA})$, в образце на не активированном растворе Na -КМЦ – линиями $d_n=(3,22; 2,75; 2,19; 1,968 \text{ \AA})$. Другие линии эттрингита накладываются на пики кальцита и не могут быть однозначно идентифицированы. Гидросульфоалюминат в моносulfатной форме (ГСАК-1) – фаза Aft – также присутствует в рассматриваемых образцах. На дифрактограмме активированного образца к отражениям ГСАК-1 можно отнести $d_n=(2,879; 2,72; 2,09; 1,66; 1,658 \text{ \AA})$, а на дифрактограмме не активированного образца – $d_n=(2,788; 1,66 \text{ \AA})$. Большое число рефлексов указывает на большую степень перекристаллизации эттрингита в моносulfогидроалюминат кальция, что является свидетельством более полного протекания процесса гидратации цемента в активированном образце. В образце на не активированном растворе добавки обнаружены линии кубического C_3AH_6 $d_n=(3,328; 1,93 \text{ \AA})$, указывающих на возможность контрактонной усадки. Присутствие на дифрактограмме активированного образца рефлексов 2,965 и 2,7, отнесенных к C_4AH_{13} и CAH_{10} , соответственно, свидетельствует о безконтрактонной стабилизации фазы C_4AH_{13} . К гидроалюмосиликатам кальция могут быть отнесены линии $d_n=(1,289; 1,199 \text{ \AA})$, интенсивность которых несколько выше у образца на не активированном растворе Na -КМЦ.

Таким образом, механомагнитная активация воды затворения с добавкой карбоксиметилцеллюлозы способствует преимущественному образованию в цементном камне гидросиликатов кальция, кальцита и эттрингита по сравнению с портландитом.

4.2.2. Анализ фазовых превращений в цементном камне на механомагнито-активированных растворах суперпластификатора С-3

Для проведения исследований были выбраны три вида образцов [330], приготовленных в условиях, представленных в таблице 4.2.2.1.

Таблица 4.2.2.1 – Концентрация суперпластификатора С-3 и режимные параметры механомагнитной активации изучаемых образцов

№ образца	Количество добавки, % от массы цемента	Частота вращения ротора, об/мин	Время активации, сек
1	0,005	3500	120
2	1	-	-
3	0,005	3500	180

Сопоставление форм кривых ДТА и ДТГ, представленных на рисунке 4.2.2.1, позволяет заключить, что характер изменения массы идентичен у всех рассматриваемых образцов. Так, на кривой ДТА каждого образца имеется три эндотермических и один экзотермический эффект.

Так же, как и в случае использования карбоксиметилцеллюлозы, первый эндотермический эффект при температурах от 60 до 330 °С соответствует потере свободной воды, содержащейся в порах цементного камня, и части гидратной воды. Относительно контрольного образца максимум первого эффекта у всех составов смещен в сторону более высоких температур. Такое смещение может быть вызвано большей плотностью образцов, содержащих добавку.

Второй эндотермический эффект у образца №3, режим активации воды затворения для которого не соответствовал рациональному, смещен в сторону низких температур на 20 °С. Кроме того, дегидратация гидроксида кальция при нагревании данного образца протекает в интервале температур от 480 до 520 °С, в то время как у образцов №1 (ММА в оптимальном режиме) и №2 (1% С-3 без активации) процесс дегидратации происходит в более широких интервалах – от 495 до

560 °С и от 475 до 540 °С, соответственно. Форма пика на кривой ДТГ всех образцов отличается, определяя различную кинетику дегидратации. Сравнительно небольшая глубина пика на линии ДТА у образца №1 при неглубоком симметричном пике на кривой ДТГ указывает на небольшое количество хорошо закристаллизованного портландита. На кривой ДТГ образца №2 (на не активированном растворе С-3) левый склон более пологий, следовательно, в цементном камне данного состава мог образоваться портландит, имеющий большой разброс по размеру кристаллов. Образец №3, приготовленный на растворе С-3, подвергнутом ММА в течение 3 минут, имеет наиболее глубокий и острый пик на кривой ДТА, что позволяет предположить аморфное состояние гидроксида кальция.

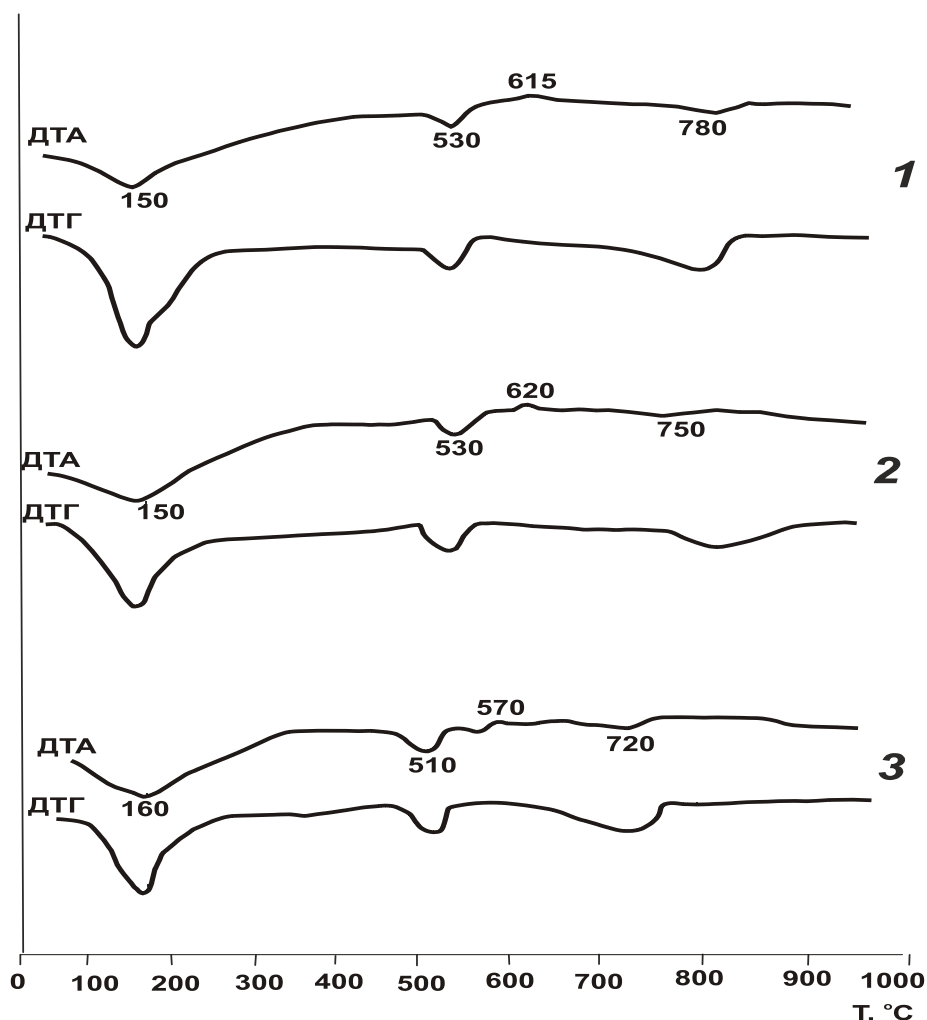


Рисунок 4.2.2.1 – Кривые ДТА и ДТГ образцов цементного камня:
 1-на растворе С-3 (0,005 % от массы цемента), ММА в оптимальном режиме; 2-на не активированном растворе С-3 (1 % от массы цемента); 3- на ММА растворе С-3 (0,005 % от массы цемента), ММА в течение 180 сек; 2-на не активированном растворе С-3 (1 % от массы цемента)

Третий эндотермический эффект, соответствующий окончательной дегидратации гидросиликатных фаз *C-S-H* и разрушению кальцита, хорошо выраженный у образцов на ММА растворах суперпластификатора, у образца на не активированном растворе (№2) менее заметен и характеризуется менее глубокой впадиной на кривой ДТГ. В то же время, температурный интервал третьего эффекта от 660 до 820 °С образца №2 более широкий по сравнению с образцом №1 – от 700 до 820 °С, при этом максимум эффекта у состава №2 смещен в сторону более низких температур на 30 °С. Следовательно, в цементной матрице образца №1 на ММА растворе *C-3* образуются более прочные связи между кристаллогидратами, возможно также образование серии твердых растворов. Кривая ДТГ образца №3 также имеет глубокую впадину, характеризующую разрушение $CaCO_3$ и *C-S-H*, однако область эффекта сильно смещена влево – от 620 до 760 °С, что указывает на некоторое изменение соотношения между $CaCO_3$ и *C-S-H* либо на изменение состава фазы *C-S-H*.

Сопоставление кривых ТГ (см. рисунок 4.2.2.2) позволило получить представление о степени термической устойчивости образцов цементного камня в ходе дегидратации при высокотемпературном нагреве.

Согласно кривым ТГ, образец цементного камня №1 отличается наименьшей потерей массы. Несколько замедленная потеря влаги при температуре ниже 300°С указывает на уменьшение размера пор в цементном камне, а также на перекристаллизацию или стабилизацию алюминатных фаз. Кривая ТГ образца №3 имеет наибольший угол наклона на участках до 300 °С и от 500 до 600 °С, и, кроме того, до 600 °С проходит ниже кривых ТГ остальных образцов, что свидетельствует о значительной потере воды в указанных температурных интервалах. Нагревание пробы №3 свыше 600 °С вызывает менее существенные потери веса. Следовательно, в цементном камне образца №3 кристаллизуется меньшее количество гидросиликатов кальция. На рисунке 4.2.2.3 представлены соотношения потери массы образцами цементного камня при их нагревании.

В цементном камне на растворе С-3, активированном в течение 2 минут, образуется самое большое количество гидросиликатов кальция при наименьшем ко-

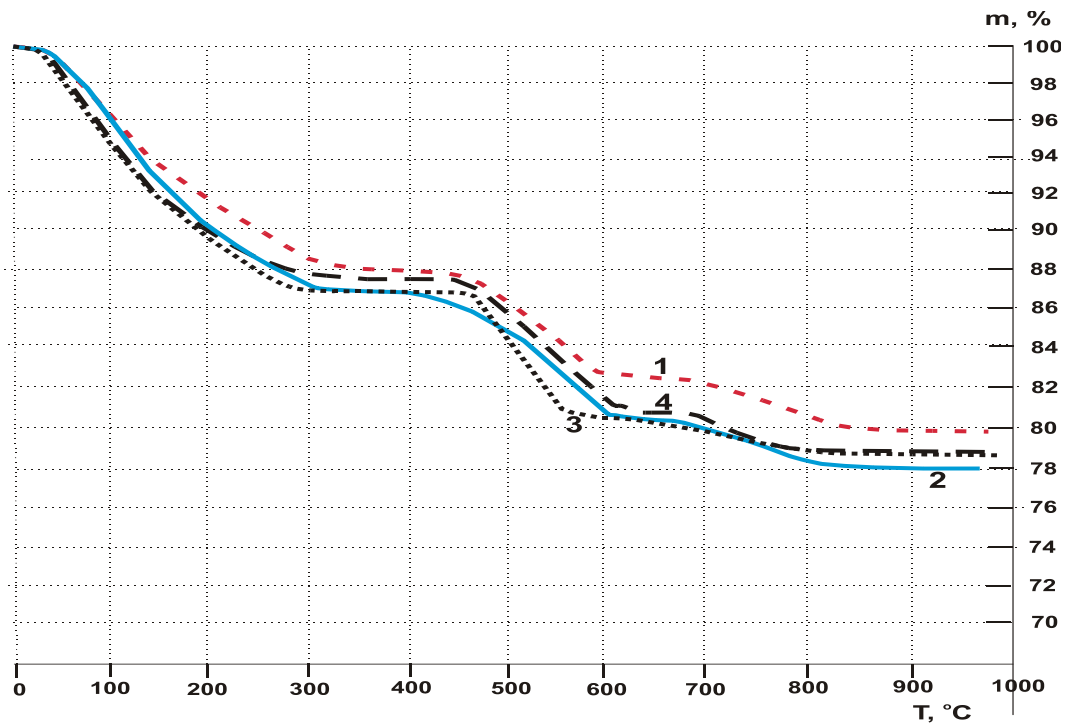


Рисунок 4.2.2.2 – Кривые ТГ образцов цементного камня: 1-на ММА растворе С-3 (0,005 % от массы цемента), оптимальный режим; 2-на не активированном растворе С-3 (1 % от массы цемента); 3-на растворе С-3 (0,005 % от массы цемента), активированном в течение 3 мин; 4-контрольный (без добавки и без активации)

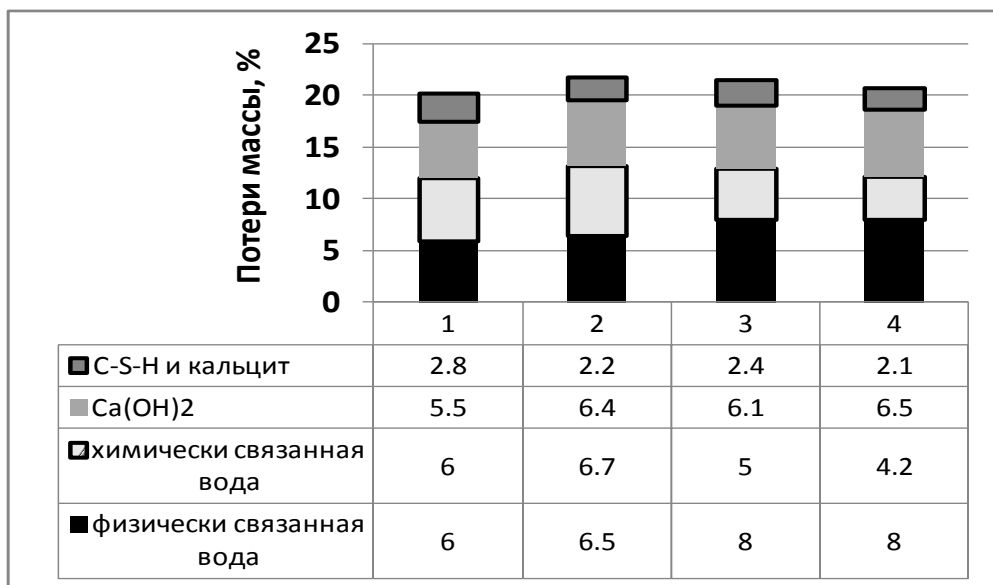


Рисунок 4.2.2.3 – Потери массы при высокотемпературном нагреве проб цементного камня: 1-на ММА растворе С-3 (0,005 % от массы цемента), оптимальный режим; 2-на не активированном растворе С-3 (1 % от массы цемента); 3-на растворе С-3 (0,005 % от массы цемента), активированном в течение 3 мин; 4-контрольный (без добавки и без активации)

личестве портландита, что является свидетельством наиболее полной гидратации цемента и хорошего связывания кальция в цементной матрице. Увеличение продолжительности активации до 3 минут приводит к ухудшению структуры порового пространства, снижению степени гидратации и образованию большого количества аморфного портландита, представляющего собой угрозу вымывания кальция из цементного камня, сокращая срок эксплуатации бетонных изделий. Увеличение количества добавки и отсутствие жидкофазной активации способствует замедлению связывания кальция в гидросиликаты, однако не ухудшает структуру порового пространства и не изменяет плотность цементного камня.

Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазового анализа. Сопоставление дифракционных отражений образцов №1 (на активированном в течение 120 сек растворе С-3, 0,005% массы цемента) и №2 (на не активированном растворе С-3, 1% массы цемента), представленных на рисунке Д.2, позволило установить идентичность состава фаз в обоих образцах. Однако интенсивность рефлексов установленных фаз в некоторых случаях значительно различается. Качественный рентгенофазовый анализ позволил установить наличие в изучаемых образцах следующих кристаллогидратов: портландит, кальцит, кварц, гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция, гидросульфаталюминат кальция в как низкосульфатной, так и в высокосульфатной форме.

Отражения портландита $d_n=(4,933; 2,63; 1,93; 1,804 \text{ \AA})$ в пробе цементного камня на ММА растворе суперпластификатора представлены в большем наборе, чем в пробе на не активированном растворе С-3 (1% от массы цемента), в которой можно выделить только три пика $d_n=(4,91; 2,63; 1,805 \text{ \AA})$. При этом на дифрактограмме образца на активированном растворе рефлекс $4,933 \text{ \AA}$ имеет меньшую интенсивность, а рефлекс $2,63 \text{ \AA}$ – большую, чем на дифрактограмме не активированного образца. Из этого следует, что в цементном камне в результате механомагнитной активации образуется большее количество кристаллов портландита, имеющих меньшие размеры, но общее количество портландита, согласно данным термогравиметрического анализа, оказывается меньше, чем в образце на не активированном растворе. Таким образом, можно утверждать, что механомагнитная

активация способствует лучшей кристаллизации и равномерному распределению кристаллов по размерам при одновременном снижении размеров кристаллов.

Линии кальцита $d_n=(3,04; 2,283; 1,925 \text{ \AA})$ имеют несколько большую интенсивность на дифрактограмме образца №1 на ММА растворе С-3, что также указывает на более высокую степень закристаллизованности данного вещества.

Кварц легко идентифицируется по достаточно высоким линиям $d_n=(4,26; 3,347; 2,45; 2,283; 2,239; 1,98; 1,8199; 1,6728; 1,542; 1,3756; 1,3728; 1,256 \text{ \AA})$, присутствующим на дифрактограммах обоих образцов. При этом некоторые рефлексы у образца №1 на ММА растворе С-3 имеют несколько большую интенсивность, но в целом нет существенных различий в отношении отражений кальцита на дифрактограммах.

Поскольку некоторые отражения, приписываемые гидросиликатам кальция, накладываются на линии кварца, кальцита или алита, то данную фазу идентифицировали по рефлексам $d_n=(3,59; 3,304; 3,248; 3,19; 2,784; 2,756; 2,697; 2,614; 2,37; 2,32; 2,189; 2,067; 1,804; 1,769; 1,45; 1,419; 1,229 \text{ \AA})$ в образце на ММА растворе и по рефлексам $d_n=(4,21; 3,309; 3,287; 3,236; 3,185; 2,781; 2,748; 2,699; 2,6079; 2,32; 2,185; 2,155; 2,065; 1,805; 1,765; 1,45; 1,228 \text{ \AA})$ в образце на не активированном растворе суперпластификатора. В отношении фазы *C-S-H* следует отметить, что интенсивность большинства ее линий в образце №1 выше, чем в образце №2. Таким образом, учитывая данные ДТГА, можно констатировать, что механомагнитная активация приводит к образованию в цементном камне большего количества как высокоосновных, так и низкоосновных гидросиликатов кальция.

Гидроалюмосиликаты кальция на дифрактограммах изучаемых образцов представлены линиями 1,19—1,20 \AA , имеющими практически одинаковую интенсивность, а также линиями 3,327 и 2,78, относимыми обычно к кубическому C_3AH_6 [329], и линиями 2,699 \AA , соответствующими CAH_{10} [329]. В образце №1 на ММА растворе С-3 четче выражены указанные выше рефлексы.

Моносульфогидроалюминату ГСАК-1 на дифрактограмме пробы №1 соответствуют пики $d_n=(2,78; 2,73; 2,067; 1,66 \text{ \AA})$, пробы №2 – пики $d_n=(2,78; 2,065;$

1.658 Å), из которых только пик 1.66 можно однозначно отнести к ГСАК-1. Линия 1,66 у пробы №1 имеет несколько большую интенсивность по сравнению с пробой №2, что может указывать на некоторое повышение скорости гидратации.

Aft-фаза – этtringит – идентифицирована по пикам $d_n=(3,59; 3,193; 2,756; 2,697; 2,61; 2,189; 2,067 \text{ Å})$. На дифрактограмме образца №2 отсутствует пик 3,60, а интенсивности остальных пиков сопоставимы с интенсивностями соответствующих пиков дифрактограммы пробы №1. Данный факт свидетельствует о подавлении роста игольчатых кристаллических образований и недостаточном армирующем действии этtringита в цементном камне образца №2 за счет блокирующего действия добавки.

Таким образом, качественным рентгенофазовым анализом подтверждено образование более однородной структуры цементной матрицы за счет лучшего связывания кальция в гидросиликаты кальция в случае использования механомагнитоактивированного раствора суперпластификатора для затворения цементного теста.

4.2.3. Анализ фазовых превращений в цементном камне на механомагнитоактивированных растворах ПВА

Фазовый состав и особенности гидратации цемента изучали на образцах, приготовленных в соответствии с режимами таблицы 4.2.3.1.

Таблица 4.3.2.1 – Концентрация ПВА и режимные параметры механомагнитной активации изучаемых образцов

№ образца	Количество добавки, % от массы цемента	Частота вращения ротора, об/мин	Время активации, сек
1	10	-	-
2	0,05	3500	120
3	0,05	-	-
4	0,05	3500	300

На рисунке 4.2.3.1 представлено сопоставление дифференциальных кривых ДТА и ДТГ, полученных при нагревании образцов с №1 по №4 от комнатной температуры до температуры 1000 °С.

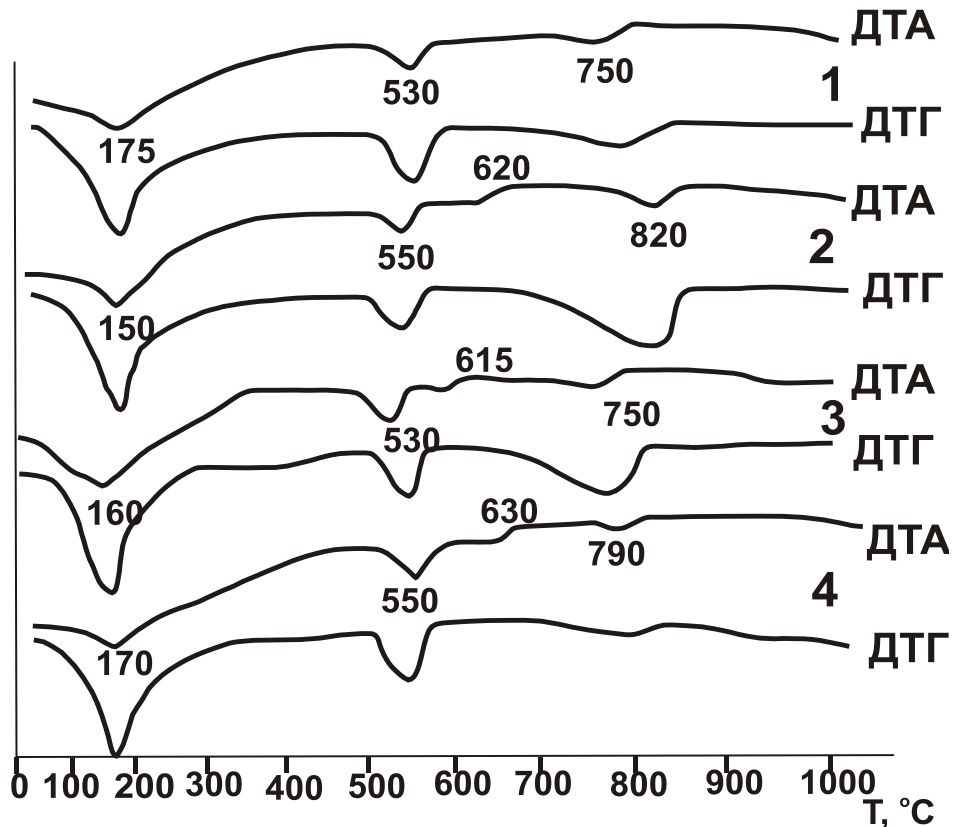


Рисунок 4.2.3.1 – Кривые ДТА и ДТГ образцов цементного камня:
 1-на не активированном растворе ПВА (10 % от массы цемента); 2-на растворе ПВА (0,05 % от массы цемента), ММА в оптимальном режиме; 3-на не активированном растворе ПВА (0,05 % от массы цемента); 4-на ММА растворе ПВА (0,005 % от массы цемента), ММА в течение 180 сек

Сравнение кривых ДТА позволяет установить, что термическая деструкция всех рассматриваемых образцов проходит в три этапа, поскольку кривые имели по три эндотермических пика, характерных для портландцементного камня. Кроме этого, на кривых ДТА образцов с №2 по №4 имелся небольшой экзотермический эффект в области от 605 до 670 °С, вызванный перекристаллизацией гидратов в более плотные структуры. Все пики, включая экзотермический, сопровождаются потерей массы. Однако поскольку потери массы при температурах от 615

до 630 °С были весьма незначительны (порядка 2-4 % от массы навески), то в дальнейшем анализе они не рассматривались.

Первый эндотермический эффект, обусловленный удалением физически связанной воды из порового пространства, а также разложением фаз *Af_t* и *Af_m*, наблюдается при температурах от 60 до 320 °С. Механомагнитная активация раствора ПВА в рациональном режиме привела к смещению первого эффекта на 20°С в сторону более низких температур, но не ниже 140 °С, что в сочетании с более крутым левым склоном эффекта указывает на быстрое удаление свободной поровой воды из образца при нагревании. Нарушение рационального режима активации при изготовлении образца №4 привело к смещению максимума эффекта в сторону более высоких температур относительно образца №2, приготовленного в рациональном режиме. У образцов на не активированных растворах максимум первого эффекта также смещен в сторону повышенных температур на 20-25 °С относительно образца №2, обладающего наилучшими физико-механическими характеристиками. Очевидно, при введении ПВА возникает эффект воздухововлечения. К такому же результату приводит и слишком продолжительная активация жидкости затворения.

Второй эндотермический пик в температурном интервале от 490 до 570 °С, характерный для дегидратации портландита, наименьшую глубину имеет на кривой образца №2, а наибольшую – на кривой образца №4. Следовательно, продолжительная активация способствует образованию более прочных связей в кристаллах портландита, в результате чего происходит стабилизация фазы *СН*, при этом образуется меньше гидросиликатов кальция, особенно низкоосновных. В образце №1 на не активированном растворе глубина второй впадины находится посередине между образцом №2 и №4. У образцов на не активированных растворах максимум эффекта смещен влево на 20 °С, поскольку присутствие добавки снижает степень кристаллизации *Ca(OH)₂*.

Наибольшие отличия в ходе кривых ДТА имеются в области третьего эндотермического эффекта (при температурах от 650 до 850 °С). Максимум эффекта у образцов №1 и №3 на не активированных растворах ПВА наблюдается при тем-

пературе 750°C, активация способствует смещению максимума в сторону более высоких температур на 40°C у образца №4 (ММА в нерациональном режиме) и на 70°C у образца №2 (ММА в рациональном режиме). Третий пик у образца №2 отличается наибольшей глубиной, а также имеет очень пологий левый склон, что, безусловно, указывает на образование более прочных связей между молекулами гидросиликатов кальция, в большей степени характерных для низкоосновных ГСК, определяющих прочность цементного камня.

На рисунке 4.2.3.2 изображены кривые потери массы (ТГ) рассматриваемых образцов, а также контрольного образца в сопоставлении.

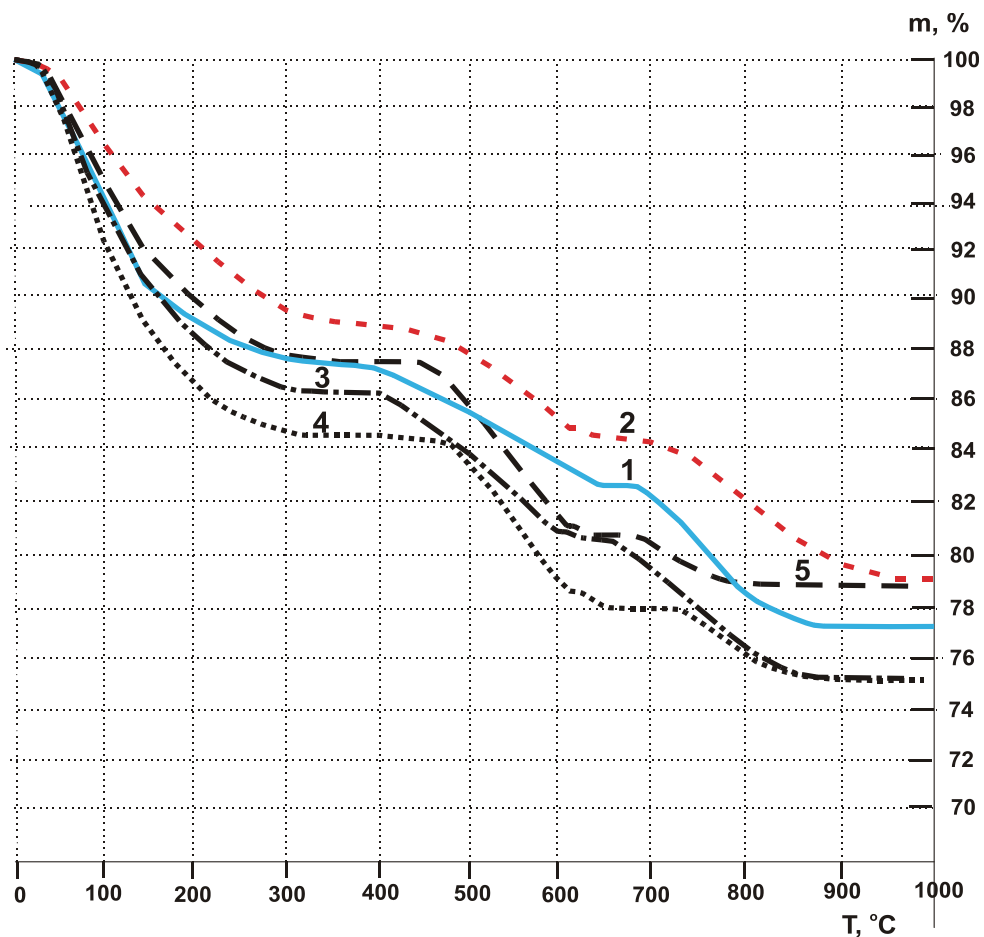


Рисунок 4.2.3.2 – Кривые ТГ образцов цементного камня:

1-на не активированной воде с ПВА (10 % от массы цемента); 2-на растворе ПВА (0,05 % от массы цемента), ММА в оптимальном режиме; 3-на не активированной воде с ПВА (0,05 % от массы цемента); 4-на ММА воде с ПВА (0,005 % от массы цемента), ММА в течение 180 сек; 5-на не активированной воде (контрольный состав)

Кривая ТГ образца №2 на ММА растворе поливинилацетата проходит выше, а кривая образца №4 – ниже всех остальных кривых. Следовательно, цементный камень, приготовленный на растворе ПВА, механомагнитоактивированном при оптимальном сочетании параметров, обладает наибольшей плотностью. При этом нарушение режима ММА может привести к ухудшению структуры композита, что, в свою очередь вызовет ухудшение его свойств. Общая потеря массы образцом №2 близка по величине к потере массы контрольным образцом, однако последний основную массу теряет до 700 °С. Ход кривой потери массы образцом №1 на не активированном растворе ПВА (10% от массы цемента) идентичен ходу кривой ТГ образца №2, но проходит она несколько ниже. Рассчитанные по кривым ТГ потери массы на каждом этапе термической деструкции образцов представлены на графиках рисунке 4.2.3.3.

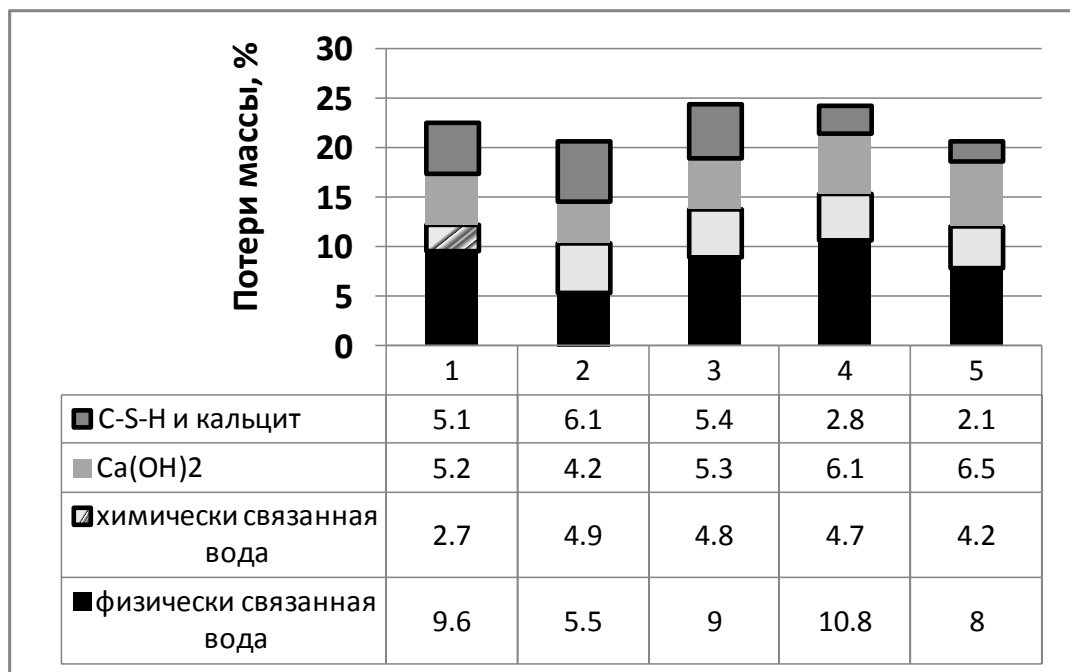


Рисунок 4.2.3.3 – Потери массы при высокотемпературном нагреве проб цементного камня:

1-на не активированном растворе ПВА (10 % от массы цемента); 2-на растворе ПВА (0,05 % от массы цемента), ММА в оптимальном режиме; 3-на не активированном растворе ПВА (0,05 % от массы цемента); 4-на ММА растворе ПВА (0,005 % от массы цемента), ММА в течение 180 сек; 5-на не активированной воде (контрольный состав)

Согласно приведенным данным, образец №2 на ММА растворе ПВА характеризуется наименьшей потерей массы, причем в данной пробе образуется самое большое количество гидросиликатов кальция и самое маленькое количество портландита. Таким образом, можно констатировать улучшение физико-механических показателей цементного камня состава №2 на ММА растворе ПВА, установленных в третьей главе (повышенную прочность при сжатии и при изгибе, повышенную плотность, а также улучшение реологии бетонной смеси, приготовленной на активированном растворе), при повышении степени гидратации цемента.

По данным РФА (см. рисунок Д.3 прил.), на дифрактограммах образцов №1 (10% ПВА от массы вяжущего без активации) и №2 (0,05% ПВА от массы вяжущего и ММА в рациональном режиме) присутствуют рефлексы следующих гидратных образований: портландита, кальцита, кварца, этtringита, моносульфата алюмината и гидросиликатов кальция, интенсивность которых отличается у различных образцов.

Гидроксид кальция так же, как и для случая применения других органических добавок, рассмотренных выше, в активированном образце присутствует в виде более мелких и однородных по размеру кристаллов, о чем свидетельствует, во-первых, повышение интенсивности рефлексов 2,63 при одновременном снижении интенсивности пиков 4,93, и, во-вторых, меньшая потеря массы в интервале температур от 500 до 570 °С образцом №2.

Линии кальцита $d_n=(3,86; 3,041; 2,283; 1,927 \text{ \AA})$ на дифрактограмме образца на ММА растворе ПВА несколько выше его рефлексов $d_n=(3,036; 2,281; 1,925 \text{ \AA})$ на дифрактограмме пробы №1, что также указывает на лучшую степень кристаллизации при применении механомагнитной жидкофазной активации.

Рефлексы кварца $d_n=(4,26; 3,349; 2,458; 2,283; 2,239; 2,13; 1,98; 1,82; 1,672; 1,543; 1,376; 1,373; 1,257 \text{ \AA})$ имеют несколько большую интенсивность у пробы №2 на ММА растворе поливинилацетата.

К фазе *C-S-H* можно отнести рефлексы, не накладывающиеся на пики кварца $d_n=(3,58; 3,30; 3,248; 2,89; 2,785; 2,702; 2,61; 2,37; 2,33; 2,189; 2,0686; 1,769;$

1,538; 1,454; 1,229 Å) у пробы №2 на ММА растворе и $d_n=(3,303; 3,246; 3,036; 2,70; 2,611; 1,769; 1,659; 1,453; 1,228 \text{ Å})$ на дифрактограмме пробы №1 на не активированном растворе ПВА, взятом в количестве 10 % от массы цемента. Меньшее количество пиков, а также меньшая их интенсивность на дифрактограмме пробы №1 свидетельствует об образовании меньшего количества гидросиликатов кальция в цементном камне данного состава. Кроме того, на дифрактограмме пробы №1 отсутствует пик 2,785, относимый обычно к ГСК тоберморитовой группы [321, 329]. Тоберморит состава C_5S_6H является низкоосновным гидросиликатом и очень ценен в аспекте придания прочности цементному камню.

На дифрактограммах обоих образцов зарегистрированы гидроалюминаты кальция по наличию отражений $d_n=(3,326; 2,70; 2,45; 1,2883; 1,20 \text{ Å})$. Этtringит и моносulfоалюминат в пробе №2 представлены большим количеством рефлексов по сравнению с пробой №1. К этtringиту могут быть отнесены пики $d_n=(3,86; 3,584; 2,068; 1,968 \text{ Å})$, а к ГСАК-1 – пики $d_n=(2,89; 1,659 \text{ Å})$. Сравнивая количество и интенсивность пиков на дифрактограммах образцов, можно заключить, что в цементном камне на ММА воде с ПВА (0,05 % от массы цемента) содержится большее количество закристаллизованного этtringита, чем в цементном камне состава №1 (10 % от массы цемента ПВА). Учитывая почти в два раза большую потерю массы во время нагревания образца №1 при температурах от 60 до 320 °С, можно утверждать, что потеря массы на первом эндоэффекте в большой мере связана с удалением влаги из пор цементного камня. Следовательно, введение в состав цементного камня поливинилацетата в количестве 10 % от массы цемента способствует образованию дефектной структуры.

4.3. Исследование фазовых превращений в цементном камне на механомагнитоактивированных водных растворах силиката натрия

Анализ фазовых превращений проводили на образцах цементного камня, приготовленного на активированных и не активированных водных растворах си-

ликата натрия различной концентрации: 0,1 %, 5 % и 10 %. Замесы производились в соответствии с режимами таблице 4.3.1.

Таблица 4.3.1. Режимные параметры затворения цементного теста

Номер образца	Продолжительность активации, сек	Водоцементное отношение	Концентрация жидкого стекла, %
1	-	0,315	-
2	-	0,35	10
3	45	0,315	10
4	90	0,35	10
5	-	0,28	0,1
6	30	0,315	0,1
7	45	0,3	0,1
8	-	0,35	5
9	-	0,315	5
10	30	0,315	5
11	45	0,3	5
12	60	0,35	5
13	60	0,315	5
14	90	0,28	5

4.3.1. Исследование фазовых превращений в цементном камне на механо-магнитоактивированных водных растворах жидкого стекла с применением дифференциально-термогравиметрического анализа

На рисунках с E1 по E8 прил. представлены кривые ДТГ, ДТА и ТГ изучаемых образцов. На кривых ДТА всех образцов имеется по три эндотермических и два экзотермических эффекта, сопровождаемых потерей веса. При этом кривые, полученные при затворении цементного теста раствором Na_2SiO_3 различной концентрации, имеют ряд особенностей.

Первый эндотермический эффект, наблюдаемый при температурах от 60 до 330°C, у составов на 10 %-ном растворе жидкого стекла, отличается большей глубиной по сравнению с другими составами. Поскольку максимум эффекта при-

ходится на 135-140 °С, то крутой левый склон первой впадины можно связать с удалением свободной воды из порового пространства цементного камня. Очевидно, что при достаточно высокой концентрации силиката натрия, являющегося ускорителем схватывания цемента, образуется конгломерат, имеющий неравномерную пористую структуру. К аналогичному эффекту приводит сокращение количества жидкости затворения в составе цементного камня (см. рисунок Е.7 прил., кривая 4). Снижение концентрации жидкого стекла в растворе, используемом для затворения цемента, приводит к уменьшению глубины первого пика, левый склон которого характеризуется меньшей крутизной. Активация раствора жидкого стекла способствует некоторому уменьшению глубины первого эндоэффекта, обусловленному образованием более плотной структуры. Правый склон первой эндотермической впадины не имеет существенных различий у изучаемых образцов. Однако следует отметить, что у составов на 0,1 %-ных растворах (см. рисунок Е.3 прил.) пик заканчивается несколько раньше вследствие присутствия в этих образцах меньшего количества гидроалюминатов кальция.

Второй эндотермический эффект при температурах от 480 до 525 °С, обусловленный дегидратацией портландита, у образцов на активированных растворах всех рассматриваемых концентраций имеет симметричную форму и отличается узким диапазоном и большой крутизной склонов. В то время, как у образцов на не активированных растворах второй эндоэффект имеет большую площадь (большую межмолекулярную энергию), большую ширину впадины (большую продолжительность эффекта) и несимметричную форму – левый склон впадины более пологий. Такие различия объясняются различиями в форме и размерах кристаллов портландита. Механомагнитная активация растворов жидкого стекла способствует образованию большого числа мелких кристаллов гидроксида кальция, однородных по своим размерам. Без ММА в цементном камне образуются кристаллы портландита как большого размера, так и более мелкие.

Кроме того, установлено, что при использовании 5-ти процентных механомагнитоактивированных растворов жидкого стекла для затворения цемента в цементном камне образуется наименьшее количество портландита, поскольку кри-

вые ТГ в области второго эндоэффекта имеют наименьший уступ, а на кривой ДТГ – симметричную впадину с крутыми склонами. В третьей главе было определено, что образцы на 5 %-ных активированных растворах обладают лучшими физико-механическими свойствами. Наименьшую площадь второго пика имеет образец на 5-ти процентном растворе жидкого стекла, активированном в течение 45 сек, затворенный при В/Ц=0,3, этот же состав отличается улучшенными эксплуатационными характеристиками. Увеличение концентрации жидкого стекла в воде затворения до 10 % сильно сокращает сроки схватывания цементного теста, и это приводит к тому, что не весь гидроксид кальция вступает во взаимодействие с клинкерными составляющими. Структура композита получается неоднородной, и прочность падает. При уменьшении количества Na_2SiO_3 до 0,1 % не весь гидроксид кальция связывается в гидросиликаты, часть его кристаллизуется в виде портландита, что также не способствует образованию монолитной структуры. Механомагнитная активация раствора существенно снижает количество портландита в цементном камне (см. рисунок Е.4 прил.).

На кривых ДТА можно отметить небольшой экзотермический эффект в области от 515 до 540 °С, смещенный у образцов на 10 %-ных растворах жидкого стекла в сторону более высоких температур, сопровождаемый незначительной потерей веса. Данный эффект связан с перекристаллизацией кристаллогидратов в более плотные структуры и, в силу своей незначительности в плане потери массы в дальнейшем рассматриваться не будет.

Третий эндоэффект, наблюдаемый в области от 600 до 880 °С, связан с дегидратацией силикатной фазы и разложением кальцита. У образцов цементного камня, приготовленного на растворах, содержащих менее 10 % жидкого стекла, третий пик имеет сложную форму в виде двух «горбов» – двух сросшихся вершин (см. рисунки Е.3, Е.5, Е.7 прил.). По мере увеличения концентрации жидкого стекла «горбы» на кривой ДТА сближаются, а максимум смещается в сторону более высоких температур, что указывает на образование более прочных межмолекулярных связей в гидросиликатах кальция. Наибольшей глубиной впадины и наибольшей температурой отличается образец на 5-ти процентном растворе жид-

кого стекла, активированном в течение 45 сек, затворенный при В/Ц=0,3. Этот образец характеризуется наибольшей прочностью при сжатии и при изгибе, а мелкозернистый бетон на его основе – повышенной термо- и химической стойкостью.

Экзотермический эффект в области от 840 до 870 °С, присутствующий на кривых ДТА всех исследуемых образцов, большинство исследователей [16, 321] связывают с перекристаллизацией тоберморита. Данный эффект наиболее выражен на кривых ДТА образцов, приготовленных на 5-ти процентных растворах силиката натрия.

Рассчитанные по кривым ТГ потери массы изучаемыми образцами представлены на рисунке 4.3.1. Гистограммы позволяют наглядно продемонстрировать соотношения между различными фазами для каждого образца. Так, образцы №9-№11 и №13 отличаются наименьшими потерями физически связанной (поровой) воды и наименьшим количеством портландита. В образцах №9-11 образуется больше всего гидросиликатов кальция, а в образце №13 его меньше. Поскольку состав №13 отличается от состава №11 повышенным содержанием воды, можно сделать вывод, что лишняя вода, даже активированная, ухудшает структуру цементного камня. Увеличение времени активации, равно как и уменьшение водоцементного отношения (составы №5, №14) снижает количество гидросиликатов, что обязательно сказывается на физико-механических свойствах композита. Состав и соотношения фаз в образцах № 9 и №11 очень близки, однако свойства цементного камня различаются. Жидкофазная активация способствует кристаллизации более мелких гидросиликатов кальция, образующих более плотную структуру, при этом не исключается возможность кристаллизации гидратов, несколько отличающихся по своим кристаллохимическим параметрам, однако ДТГА не позволяет однозначно установить подобные различия.

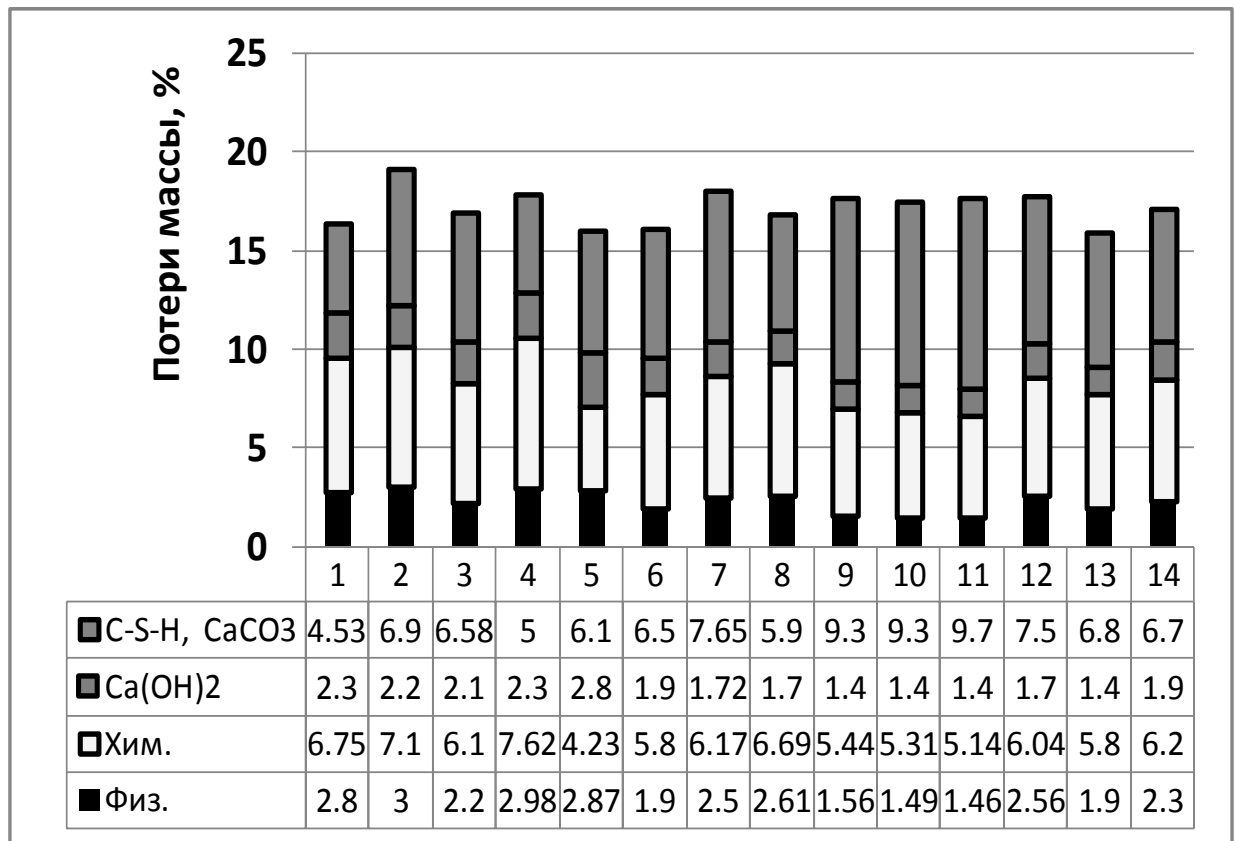


Рисунок 4.3.1.1 – Потери массы образцами цементного камня при их нагревании до 1000 °С. Номера образцов соответствуют номерам составов в таблице 4.3.1.

4.3.2. Исследование фазовых превращений в цементном камне на механо-магнитоактивированных водных растворах жидкого стекла с применением качественного рентгенофазового анализа

Проведенный термогравиметрический анализ позволил установить, что образец №9 на не активированном 5%-ном растворе жидкого стекла и образец №11 на растворе такой же концентрации, но активированном в течение 45 сек, имеют схожую картину потери веса при дегидратации, и в то же время, несколько различные физико-механические характеристики. В связи с этим была предпринята попытка выявить возможные различия при помощи качественного рентгенофазового анализа. Для РФА были выбраны 7 составов: №1, №2, №4, №5, №7, №9 и №11 (см. таблицу 4.3.1.1). Дифрактограммы образцов цементного камня представлены в Приложении Ж.

Расшифровка дифрактограмм изучаемых образцов цементного камня позволила идентифицировать фазы, имеющие кристаллическую природу. К таким фазам, прежде всего, относятся кальцит, портландит, гидросиликаты кальция, этрингит.

Кальцит идентифицирован по отражениям $d_n=(3,84—3,86; 3,033; 2,49; 2,28; 2,09; 1,925; 1,874; 1,601—1,607; 1,447 \text{ \AA})$, присутствующим на дифрактограммах всех исследуемых проб. У образцов на активированных растворах жидкого стекла любой концентрации рефлексы кальцита имели большую интенсивность, чем у образцов на не активированных растворах аналогичной концентрации. Данная особенность объясняется большим количеством нанопузырьков углекислого газа, возникающих при активации раствора силиката натрия в коллоидной мельнице.

Одним из основных отличий на дифрактограммах проб цементного камня, в состав которого входил микрокремнезем, является снижение рефлексов портландита. Так, авторы [331] отмечали, что введение в цементное тесто наномодифицирующей добавки (золя кремниевой кислоты, получаемого методом титрования слаборастворенного раствора силиката натрия уксусной кислотой до pH=4.3) интенсивность отражений портландита снижалась на 35 % за счет связывания его в низкоосновные гидросиликаты кальция наноразмерным кремнеземом, содержащимся в добавке.

Портландит в контрольном образце (см. рисунок Ж.1) представлен практически всеми рефлексами $d_n=(4,91; 2,628; 1,925; 1,796; 1,676; 1,48; 1,447 \text{ \AA})$, имеющими достаточно высокую интенсивность. На дифрактограммах проб цементного камня, приготовленного на растворах жидкого стекла (см. рисунки Ж.2–Ж.7 прил.), интенсивность пиков портландита несколько ниже. Рефлекс $4,91 \text{ \AA}$ у изучаемых образцов «смещен» как в сторону меньших углов (соответствующих линии $4,94 \text{ \AA}$), так и в сторону бóльших углов (соответствующих линиям $4,85$ и $4,89 \text{ \AA}$). Последние свойственны ксонотлиту и тобермориту.

На присутствие тоберморита и ксонотлита указывает наличие линий $d_n=(4,89; 3,58; 3,24; 3,027; 2,99; 2,879; 2,786; 2,76; 2,33; 1,878; 1,834; 1,736—1,745 \text{ \AA})$ – тоберморит состава $Ca_5Si_6O_{17} \cdot 5H_2O$; $d_n=(5,46; 2,977; 2,786; 2,41; 2,28; 1,99;$

1,834 Å) – тоберморит состава $Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 5H_2O$; $d_n=(4,85; 4,2; 3,56—3,58; 3,243; 2,786; 1,91; 1,834 \text{ Å})$ – ксонотлит $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$.

В контрольном образце тоберморит и ксонотлит представлены пиками $d_n=(3,58; 3,243; 2,88; 1,816)$ и $(4,26; 3,58; 3,243; 2,78; 1,925 \text{ Å})$, соответственно. Следовательно, применение разбавленных растворов жидкого стекла, в особенности предварительно активированных, в качестве затворителя цементного теста позволяет повысить долю низкоосновных гидросиликатов кальция в получаемом композите.

В таблице 4.3.2.2 представлены некоторые физические и кристаллохимические характеристики тоберморита, ксонотлита и суолунита по данным кристаллографической базы «МИНКРИСТ».

Тоберморит имеет наименьшую плотность, наименьшую твердость и наибольший объем элементарной ячейки. Ксонотлит, напротив, обладает наибольшей твердостью при наименьшем объеме элементарной ячейки и, соответственно, наибольшей плотности. В цементном камне на не активированном 0,1%-ном растворе силиката натрия образуется высокоосновный гиллебрандит, а на активированном 0,1%-ном растворе – тоберморит, относящийся к низкоосновным гидросиликатам кальция. Повышение концентрации жидкого стекла до пяти процентов без активации приводит к кристаллизации тоберморита. Активация 5%-ного раствора обуславливает образование ксонотлита. Дальнейшее увеличение концентрации жидкого стекла до 10% спровоцировало образование суолунита, причем рефлекс 4,94 несколько выше у активированного образца. Таким образом, наличие ксонотлита придает цементной композиции на активированном 5%-ном растворе жидкого стекла большую прочность по сравнению с композицией на не активированном растворе аналогичной концентрации.

Таблица 4.3.2.2 – Физические и кристаллохимические характеристики низкоосновных гидросиликатов кальция

Характеристика	Название и номер записи		
	Тоберморит (4804)	Ксонотлит (5275)	Суолунит (4608)
Твердость по шкале Мооса	2,5	6,5	3,5
Плотность, г/см ³	2,44	2,78	2,65
Сингония	орторомбическая	моноклинная-бета	орторомбическая
Объем элементарной ячейки, Å ³	3741	853	1322,61

Смещение рефлекса 4,91 к 4,85 может быть вызвано присутствием гидросиликата кальция-натрия $CaNaHSiO_4$, идентифицируемого по отражениям $d_n=(4,85; 3,84; 2,867; 1,99; 1,927; 1,76; 1,607; 1,48 \text{ \AA})$. На дифрактограммах обнаружены следы других соединений Ca , Na и Si – таких как эллингсеннит $Na_5Ca_6Si_{18}O_{38}(OH)_{13} \cdot 6H_2O$ $d_n=(7,93; 3,98; 2,96; 2,88; 2,75; 1,796 \text{ \AA})$ и пектолит $Ca_2NaSi_3O_8(OH)$ $d_n=(3,87; 3,30; 3,26; 2,918; 2,73; 2,28; 2,16; 1,76; 1,486 \text{ \AA})$, наличие других соединений кальция-натрия-кремнезема установить затруднительно, поскольку большинство из них являются рентгеноаморфными. Образование натрий-кальциевых силикатов в системе $CaONaOSiO_2$ установлено в ряде работ [332-334]. Присутствие данных соединений, равно как и присутствие тоберморита в пробах, подтверждается наличием на кривых ДТА экзотермического эффекта в области от 800 до 850 °С [321, 332]. Согласно исследованиям П.А. Борсука и А.М. Лясса [332], экзоэффект при температуре от 800 до 850°С смещается в сторону более высоких температур при повышении основности кальций-натриевых силикатов. Следовательно, смещение данного эффекта на кривой ДТА образцов №10 и №11 (на активированных 5%-ных растворах силиката натрия) свидетельствует о лучшем связывании кальция в этих образцах. Кроме того, в эллингсенните содержится значительно больше натрия, чем в пектолите или гидросиликате кальция-натрия. Поэтому можно утверждать, что ионы натрия в составах №10 и №11 так-

же оказываются лучше связанными в кристаллическую фазу и представляют меньшую опасность для цементного камня и бетона, чем если бы они находились в межпоровом пространстве в виде щелочи. Образование кальций-натриевых гидросиликатов придает цементному композиту повышенную термостойкость, поскольку данные вещества при нагревании плавятся, а после охлаждения становятся дополнительным прочным связующим между частицами заполнителя [332].

На дифрактограмме образца на 0,1 %-ном активированном растворе жидкого стекла зафиксирован пик 4,78, относящийся к гиллебрандиту $Ca_2SiO_3(OH)_2$, рефлексы которого $d_n=(2,638; 2,40; 2,28; 2,068; 1,87; 1,82; 1,76; 1,58; 1,48 \text{ \AA})$ встречаются на дифрактограммах и других образцов. У контрольного образца также имеются рефлексы гиллебрандита $d_n=(2,628; 2,285; 2,062; 1,97; 1,874; 1,816; 1,76; 1,577; 1,48 \text{ \AA})$, но практически все пики перекрываются отражениями портландита, кальцита и других гидросиликатов кальция.

Смещение и одновременное снижение рефлекса 4,91 в другую сторону – к 4,94 \AA – может быть вызвано образованием суолунита $Ca_2Si_2O_5(OH)\cdot 2H_2O$, представленного линиями $d_n=(4,94; 2,628; 2,49—2,505; 2,22; 2,068; 1,98; 1,91; 1,58; 1,57 \text{ \AA})$ или $CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$ $d_n=(5,095; 2,637; 2,22; 1,995; 1,987; 1,878 \text{ \AA})$. Присутствующую на дифрактограмме контрольного образца линию 5,098 в сочетании с линией 1,67 следует отнести к кубическому гидроалюминату кальция C_3AH_6 , а линию 2,628 при наличии рефлекса 4,91 – к портландиту.

В исследуемых пробах обнаружены следы другого представителя тоберморитовой группы гидросиликатов кальция – пломбьерита $Ca_5Si_6O_{16}(OH)\cdot 7H_2O$ $d_n=(5,46—5,48; 3,26; 3,10; 3,09; 3,033—3,035; 3,02—3,022; 2,72; 1,856; 1,82; 1,607 \text{ \AA})$, который на дифрактограмме контрольного образца имеет значительно меньше отражений $d_n=(5,60; 3,033; 1,816; 1,601)$.

На дифрактограммах активированных образцов заметно гало в области малых двойных углов от 6 до 8 градусов, соответствующее линиям пломбьерита 13,99 и тоберморита 11,24—11,35, что указывает на уменьшение размеров кристаллов.

Рефлексы $d_n=(3,386; 3,32; 3,296; 3,033; 2,786; 2,76; 1,834 \text{ \AA})$ свидетельствуют о присутствии в пробах некоита $Ca_3Si_6O_{15} \cdot 7H_2O$, кристаллы которого имеют триклинную сингонию, позволяющую легко встраиваться между другими кристаллитами. Поскольку у контрольного образца меньше линий некоита $d_n=(3,29; 3,033; 2,78 \text{ \AA})$, можно предположить, что его образование обусловлено взаимодействием клинкера с жидким стеклом, причем наибольшее количество рефлексов зафиксировано на дифрактограмме образца на активированном 5-типроцентном растворе жидкого стекла.

Присутствие силикат-гидроксила кальция $Ca_6[Si_2O_7](OH)_6$ установили по пикам $d_n=(3,28; 2,99; 2,879; 2,48; 1,99; 1,878; 1,76; 1,58 \text{ \AA})$ – в образцах композиций с жидким стеклом и по пикам $d_n=(3,29; 2,88; 2,49; 1,874; 1,76; 1,577 \text{ \AA})$ – в контрольном образце. За исключением контрольного образца интенсивность данных пиков примерно одинакова у всех исследуемых проб.

Среди высокоосновных гидросиликатов кальция можно выделить райнхардбраунсит $Ca_5[SiO_4]_2(OH)_2$ с $d_n=(5,46; 3,84; 3,035; 2,96; 2,786; 2,48—2,505; 1,91 \text{ \AA})$, полдерваартит $Ca_2SiO_3(OH)(OH)$ с $d_n=(4,21; 3,919; 3,26; 3,87; 2,786; 2,607; 2,41; 2,065; 2,057; 1,929; 1,79; 1,57 \text{ \AA})$, дженнит $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8H_2O$ с $d_n=(10,49; 3,49; 3,30; 2,99; 2,786; 1,99; 1,82 \text{ \AA})$. В контрольном образце райнхардбраунсит (3,86; 3,34; 3,033; 2,49; 1,676 \AA), полдерваартит (4,26; 3,58; 3,86; 2,601; 2,062; 1,925; 1,796; 1,577 \AA) и дженнит (10,49; 3,29; 2,78; 1,816) представлены меньшим количеством отражений. Дженнит более выражен – имеет больше высоких пиков – в пробах композиций с жидким стеклом 0,1 %-ной концентрации.

Наличие рефлексов $d_n=(4,504; 2,99; 2,73; 1,91; 3,016—3,02; 2,38 \text{ \AA})$ в пробах с жидким стеклом при отсутствии данных линий в контрольном образце указывает на наличие Ca_2SiO_4 , $Ca_3Si_2O_7$ и других силикатов кальция, образовавшихся при взаимодействии жидкого стекла с силикатной составляющей портландцемента. Силикаты кальция, откладываясь в порах цементного геля, кольматируют их, уплотняя и уплотняя цементный камень [139].

Оксиды кремния, источниками которых служит жидкое стекло, взаимодействуя, главным образом, с силикатной составляющей цементного клинкера (али-

том и белитом, поставляющим в раствор $Ca(OH)_2$, обуславливают упрочение и уплотнение цементных композиций на наноуровне и, соответственно, улучшение их свойств [335].

Повышение интенсивности рефлексов образовавшихся кристаллогидратов связано с изменением условий внешней среды. Поскольку внешней средой для кристаллизующихся гидросиликатов кальция является раствор, в котором присутствуют Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , SiO^{3-} и другие ионы, на процессы кристаллизации оказывает влияние состояние растворителя – воды. У предварительно активированной воды надмолекулярная структура включает большее число мелких ассоциатов, связанных между собой таким образом, что полная энергия воды оказывается увеличенной на величину энергии активации, вследствие чего облегчается не только взаимодействие ионов между собой (включая ионы гидроксидов и гидроксония), но также и трансляция колебаний, излучаемых ионными новообразованиями при нуклеации. Такая трансляция провоцирует создание себе подобных структур [263].

4.3.3. Сравнительный термоанализ фазового состава цементного камня на активированных водных растворах силиката натрия в различные сроки твердения

При разработке инновационных технологий производства, а также составов изделий из бетона важную роль играют вопросы долговечности. Требования безопасной и длительной эксплуатации изделий обусловили необходимость исследования изменения фазового состава предлагаемых цементных композиций в более поздние сроки твердения.

Исследование образцов цементного камня через 28 и 180 суток после затвердения методом термогравиметрии [336-338] позволило определить направление процессов структурообразования, происходящих в модифицированных цементных композитах, с целью выяснения последствий использования жидкого стекла в качестве компонента связующего [339].

Для затворения цементного теста использовали 5%-ный раствор жидкого стекла, активированный в коллоидной мельнице, поскольку образец данного состава показал наибольшую прочность при сжатии и при изгибе и наименьшее водопоглощение [141]. Контрольный образец затворяли активированной водой без жидкого стекла. Замесы проводили при водоцементном отношении 0,31.

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термогравиметрический (ДТГ) анализ образцов модифицированного бетона проводился на термоанализаторе SETARAM TGA 92-24.

Опыты проводились в инертной атмосфере с протоком высокочистого аргона ОХЧ (расход газа от 3 до 5 л/ч), исключающей процессы возможного окисления компонентов бетона. Нагрев образцов исследуемых материалов осуществлялся в интервале температур от комнатной до 1000°C, скорость нагрева составляла 10°C/мин., начальная масса образцов 200 мг. В опытах использовались платиновые тигли объемом 0,55 мл.

Результаты опытов по нагреванию контрольных образцов на активированной воде, не содержащей жидкого стекла, и образцов цементного камня, имеющего наилучшие физико-механические характеристики, представлены на рисунках 4.3.3.1-4.3.3.4. На термограммах изображен ход кривой потери массы в зависимости от температуры (ТГ-кривая), а также производная ТГ-кривой (дифференциально-термогравиметрическая ДТГ-кривая). На оси абсцисс отображена текущая температура образца, на осях ординат: слева – потеря массы, выраженная в % масс., а справа – производная потери массы, выраженная в % масс./мин.

Кривая ДТГ в области первого эндоэффекта, соответствующего потере адсорбционной воды и воды, входящей в состав гидроалюминатов кальция, в частности, гидросульфалюмината (этtringита), на рисунке 4.3.3.2 имеет более глубокий пик, что указывает на образование большего количества первичного этtringита в цементном камне образца на механоактивированном растворе жидкого стекла. Левый склон температурного пика второй стадии потери массы круче, чем на термограмме бездобавочного образца. Данный факт можно объяснить образованием в цементной матрице композита на активированном растворе силиката на-

трия более мелких кристаллов портландита. В целом соотношение потерь массы у данных образцов указывает на образование более плотной структуры цементного камня, затворенного активированным водным раствором силиката натрия.

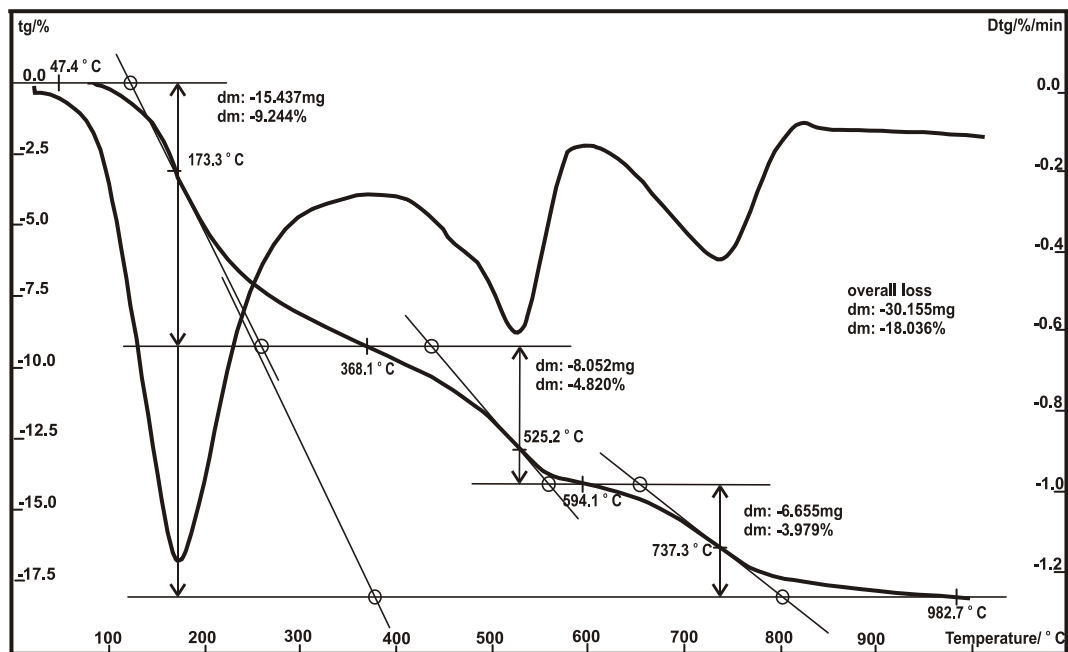


Рисунок 4.3.3.1 – Термограмма цементного камня на активированной воде в возрасте 28 суток твердения

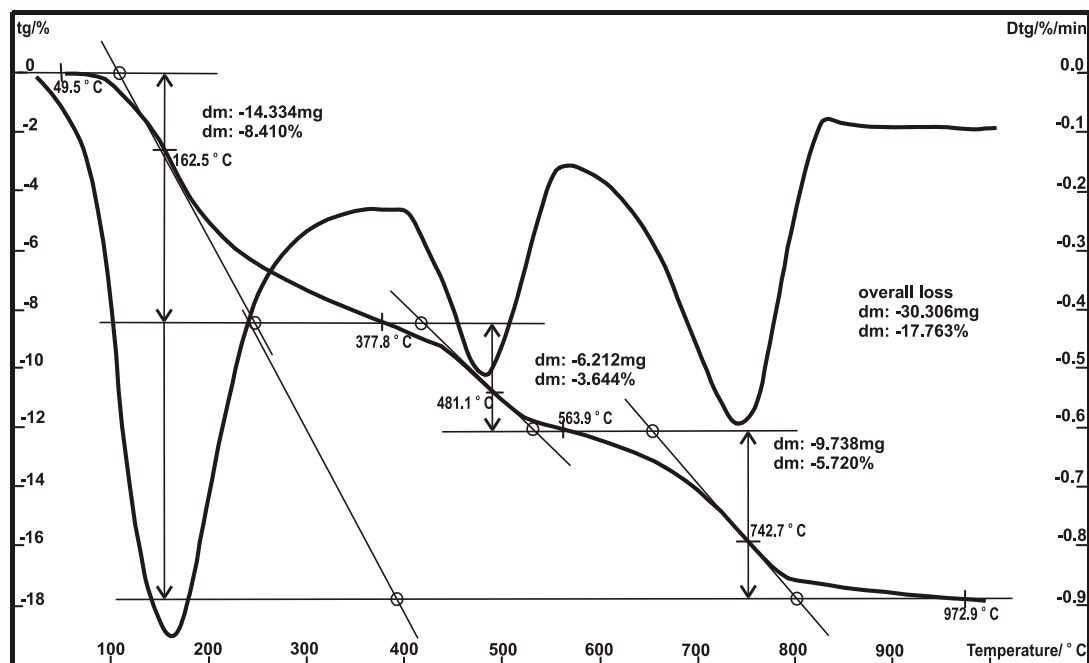


Рисунок 4.3.3.2 – Термограмма цементного композита на активированном водном растворе жидкого стекла 5%-ной концентрации в возрасте 28 суток твердения

На рисунках 4.3.3.3 и 4.3.3.4 приведены термограммы аналогичных образцов цементного камня, полученные через 180 суток после затворения. Сравнение кривых потери масс показало, что количество пиков (стадий потери массы) на обеих кривых не изменилось, а изменились лишь соотношения потерь массы между отдельными этапами.

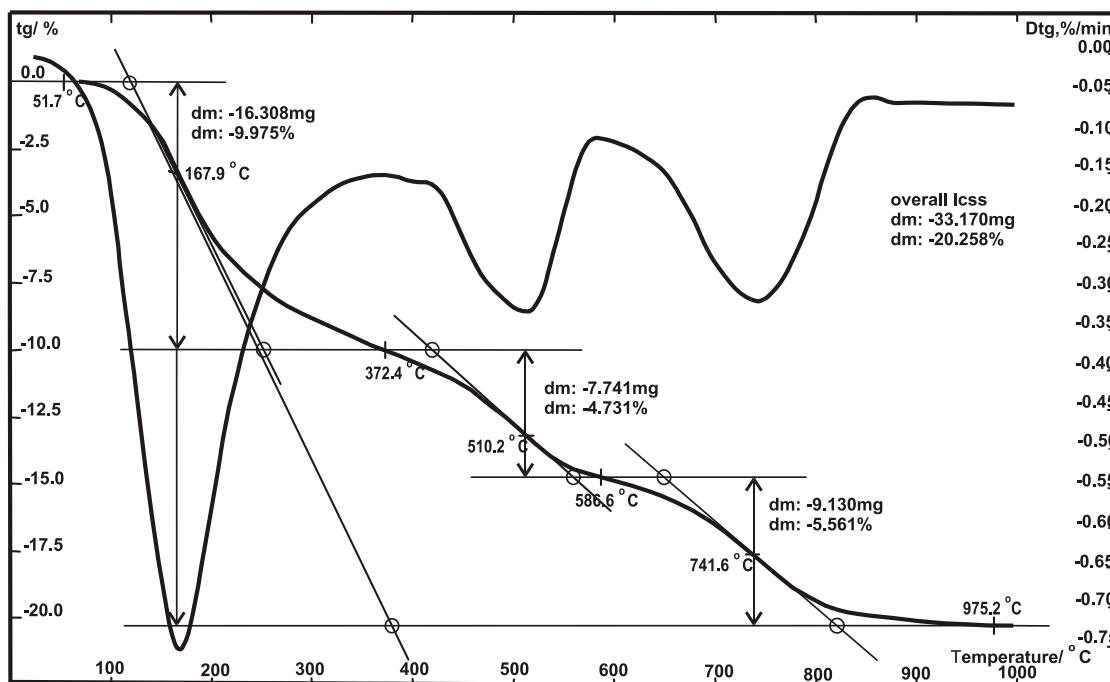


Рисунок 4.3.3.3 – Термограмма цементного камня на активированной воде в возрасте 180 суток твердения

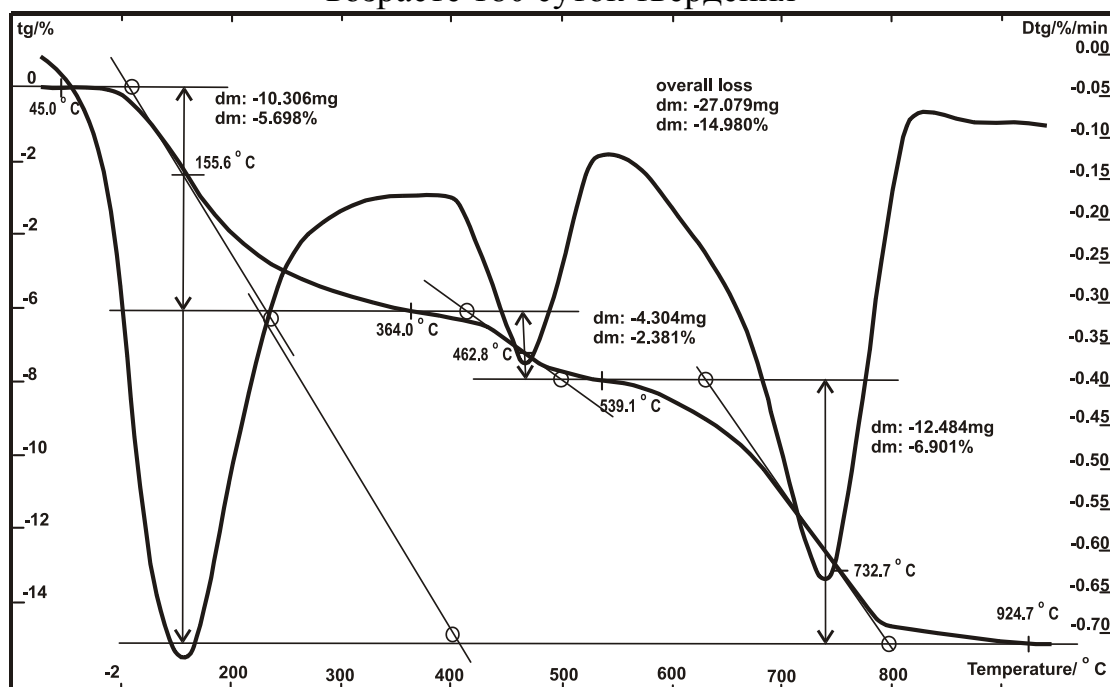


Рисунок 4.3.3.4 – Термограмма цементного композита на активированном водном растворе жидкого стекла 5%-ной концентрации в возрасте 180 суток твердения

Со временем потери воды, присутствующей в этtringите, в образце с жидким стеклом уменьшились, а в образце, приготовленном на активированной воде, изменились незначительно. В обоих образцах уменьшилось количество портландита, а потери массы при дегидратации фазы *C-S-H* возросли. Все это свидетельствует о продолжающихся процессах перекристаллизации в цементной матрице, сопровождающихся переходом этtringита в моносulfатную форму, образованием гидросиликатов кальция, и дальнейшим связыванием кальция. Наблюдаемое снижение роста кристаллов портландита в течение продолжительного времени может служить явным признаком повышения коррозионной стойкости полученного модифицированного композита.

Полученные выводы о монолитности структуры модифицированного композита подтверждены на основании проведения испытаний образцов на прочность, которые показали увеличение прочности цементного камня, приготовленного на механоактивированных растворах силиката натрия. На рисунке 4.3.3.5 представлены прочностные характеристики изучаемых цементных композиций, демонстрирующие зависимость прочности цементного камня при сжатии и при изгибе от состава жидкости затворения и сроков твердения композита.

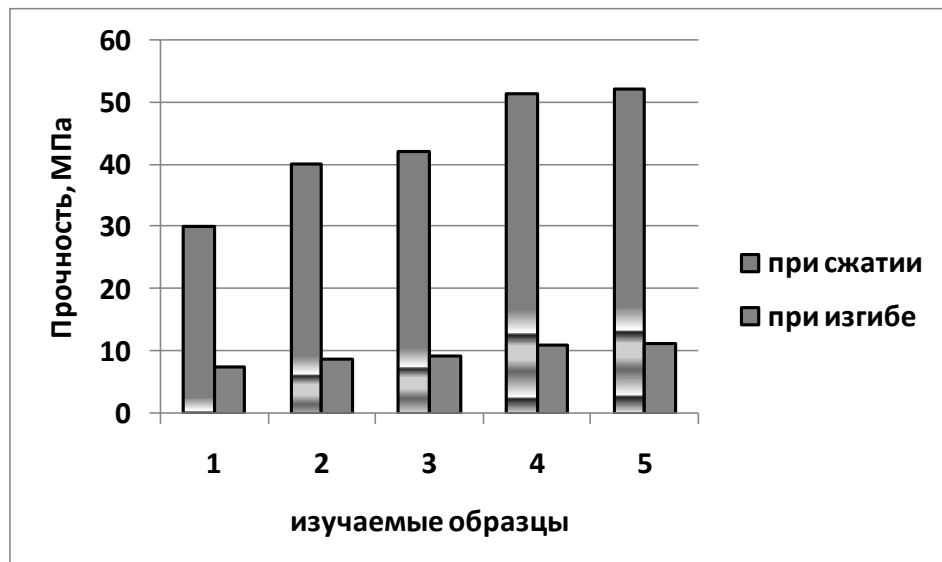


Рисунок 4.3.3.5 – Прочность при сжатии и при изгибе образцов, приготовленных различными способами в разные сроки твердения: 1-на водопроводной воде в 28-суточном возрасте; 2-на механоактивированной воде в 28-суточном возрасте; 3-на механоактивированной воде в 180-суточном возрасте; 4-на механоактивированном 5%-ном растворе силиката натрия в 28-суточном возрасте; 5- на механоактивированном 5%-ном растворе силиката натрия в 180-суточном возрасте

Согласно данным, представленным на рисунке 4.3.3.5, прочность цементного камня, затворенного на механоактивированной воде или растворе силиката натрия, значительно превышает прочность контрольного образца, приготовленного на водопроводной воде, не подвергавшейся механоактивации. Кроме того, с течением времени показатели прочности модифицированных композиций не только не уменьшились, но даже несколько возросли. Учитывая, что лучший результат с точки зрения прочности показали образцы цементного камня, затворенного на механоактивированном 5%-ном водном растворе силиката натрия, можно утверждать, увеличение прочности коррелирует с соотношением потерь массы изучаемыми образцами. Иными словами, чем больше гидросиликатов кальция и меньше портландита образуется в композите при твердении, тем полнее идут процессы гидратации и тем более плотной структурой он обладает.

Проведенный термогравиметрический анализ показал, что ММА водных растворов жидкого стекла способствует образованию плотной структуры цементной матрицы. Кроме того, лучшее связывание кальция в гидросиликаты обуславливает не только понижение основности фазы *C-S-H*, но также снижает риск развития коррозии первого рода, возникающей в бетоне вследствие вымывания кальция водой. Способность модифицированного бетона удерживать ионы кальция в составе труднорастворимых в воде гидросиликатов стала причиной повышения его долговечности и, возможно, коррозионной стойкости. Уплотнение структуры цементного камня происходит за счет отложения новообразований в поровом пространстве и сокращения относительной доли капиллярных пор, что, в свою очередь, способствует снижению риска появления высолов.

Таким образом, жидкофазная активация позволяет получить прочный и долговечный цементный композит, обладающий монолитной структурой.

4.4. Выводы по четвертой главе

1. На основании дифференциально-термогравиметрического анализа установлено, что механомагнитная активация водных растворов как органических, так и с неорганических добавок не изменяет состав фаз, а способствует изменению соотношения между фазами CH и $C-S-H$. Применение ММА приводит к снижению количества портландита в пробах цементного камня при одновременном увеличении количества гидросиликатов кальция. Установлено наличие зависимости свойств цементного камня от соотношения фаз. В пробах цементного камня на ММА водных системах, характеризующегося наибольшей прочностью при сжатии, отношения потери массы при дегидратации портландита к потере массы, вызванной дегидратацией гидросиликатов кальция ($C-S-H$) и разрушением кальцита, составляют 0,61, 0,52, 3,53, 1,96, 0,68 соответственно для ХК, ТН, Na -КМЦ, С-3 и ПВА. Аналогичные отношения потерь массы при нагревании проб цементного камня на не активированных водных системах составляют 0,94, 0,64, 4,2, 2,91 и 1,02.

2. Установлено, что на дифрактограммах образцов цементного камня на ММА растворах и суспензиях через 28 суток после затворения наблюдается снижение интенсивности рефлексов портландита. Причем в случае затворения цементного теста ММА растворами электролитов пики портландита сужаются, что при снижении интенсивности указывает на уменьшение размеров кристаллов $Ca(OH)_2$. В случае применения механомагнитной активации растворов органических добавок изменяется соотношение между интенсивностью рефлексов 4,91 Å и 2,63 Å – снижение интенсивности пика 4,91 Å и повышение пика 2,63 Å свидетельствует об образовании более мелких кристаллов $Ca(OH)_2$.

3. Установлено, что в пробах композиций с жидким стеклом образуются следующие вещества: в цементном камне на 5 %-ном активированном растворе – ксонотлит и тоберморит, на не активированном 5-типроцентном растворе – тоберморит, на 10-типроцентном активированном и не активированном растворах – суолунит. Активация 0,1-процентного раствора жидкого стекла способствует об-

разованию тоберморита, в то время как применение не активированного раствора такой же концентрации приводит к кристаллизации портландита и высокоосновного гиллебрандита. В цементном камне, содержащем жидкое стекло концентрации от 5 до 10 %, образуются кальций-натриевые гидросиликаты различной основности, такие как эллингсеннит, пектолит, придающие композиту большую термостойкость. Повышение плотности цементного камня на активированных растворах жидкого стекла обусловлено не только уменьшением размеров кристаллов, но и отложением силикатов кальция в порах, способствующего уменьшению размера пор и появлению большого количества замкнутых пор.

4. Установлено, что снижение интенсивности рефлексов $d_n=(2.77; 2.74 \text{ \AA})$ на дифрактограммах проб цементного камня на активированных растворах электролитов свидетельствует о более полной гидратации силикатной фазы C_3S и C_2S . В активированных составах образуется больше гиролита, ксонотлита и фашагита. Применение ММА растворов электролитов приводит к стабилизации гексагональной алюминатной фазы, имеющей гексагональную сингонию кристаллов, способствующую их компактной упаковке. Снижение интенсивности рефлексов кубического C_3AN_6 уменьшает риск контрактационной усадки цементного камня.

5. На дифрактограммах проб цементного камня на ММА водных системах зафиксированы более высокие и узкие пики кальцита, чем в пробах не активированных образцов. Жидкофазная активация в РПА, способствует образованию нанопузырьков растворенных в воде газов и равномерному распределению их в объеме жидкости затворения, в результате чего ионы кальция легче вступают во взаимодействие с углекислым газом, содержащимся в нанопузырьках, и мелкие кристаллики кальцита оказываются равномерно распределенными в объеме твердеющей цементной пасты.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И СОСТАВОВ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА МЕХАНОМАГНИТОАКТИВИРОВАННОЙ ВОДЕ С ДОБАВКАМИ

Составы мелкозернистых бетонов с органическими и неорганическими добавками подбирали на основании ГОСТ 27006 и ГОСТ 26633-2012.

В работе использовался цемент ГОСТ 10178 и ГОСТ 22266, песок ГОСТ 8736-93, вода – по ГОСТ 23732-2011, добавки – ГОСТ 24211-2008 с учетом соответствующих ТУ. При подборе составов учитывали результаты оптимизации количества добавок в цементный камень и в бетон, представленные в третьей главе диссертации. Использование механомагнитоактивированной воды затворения, как было установлено в третьей главе, во всех случаях приводит к повышению прочности мелкозернистых бетонов при сжатии и при изгибе. Увеличение прочности бетона, в свою очередь, послужило предпосылкой для снижения количества портландцемента в составе бетонных смесей.

5.1. Разработка составов мелкозернистого бетона на механомагнитоактивированной воде с добавками-ускорителями твердения

Номинальный состав мелкозернистого бетона класса В7,5, используемого для проведения подготовительных работ или для устройства бордюров дорожек, включал 310 кг портландцемента М500, песок с модулем крупности от 0,315 до 1,2 мм – 870 кг, с модулем крупности от 1,2 до 2,5 мм – 870 кг, вода – 120 кг. В данный состав вводили одну из добавок-ускорителей твердения. Каждая добавка вводилась в количестве, рекомендованном для зимнего бетонирования [13, 340], и в количестве, обеспечивающем наилучшие характеристики бетона, установленные в ходе планового эксперимента [325, 341-344]. С целью корректировки состава изделия были изготовлены образцы бетона, содержащие количество цемента на 5, 10 и 15 процентов меньше, чем в контрольном составе. Величина отрезка ОА на рисунке 5.1.1 показывает, на сколько процентов можно уменьшить расход цемента

та на 1 куб. м бетона, чтобы гарантированно обеспечить его марочную прочность в случае использования для затворения бетонной смеси не активированного раствора тиосульфата натрия (0,3 % от массы вяжущего). Величина отрезка ОВ дает экономию цемента в процентах в случае применения ММА раствора (0,08 % от массы вяжущего), обеспечивающую марочную прочность бетона. На рисунке 5.1.2. представлены аналогичные зависимости для мелкозернистого бетона, в состав которого входит активированный (кривая 3) и не активированный (кривая 2) раствор хлорида кальция. Наиболее заметные различия прочностей в зависимости от того, применялась или не применялась предварительная жидкофазная активация, для обеих добавок наблюдаются при снижении расхода цемента до 15%, после чего влияние активации уменьшается. Из этого следует, что активация воды затворения оказывает влияние, в первую очередь, на цементную составляющую мелкозернистого бетона.

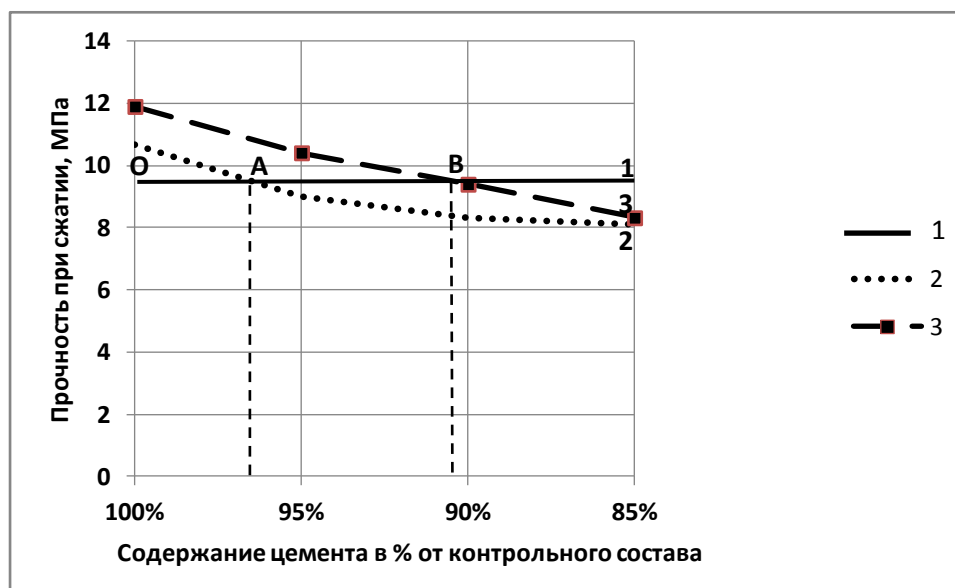


Рисунок 5.1.1 – Зависимость прочности при сжатии бетона от содержания цемента: 1-прочность по ТУ; 2-прочность бетона на не активированном растворе тиосульфата натрия (0,3 % от массы цемента); 3-прочность бетона на активированном растворе тиосульфата натрия (0,08% от массы цемента)

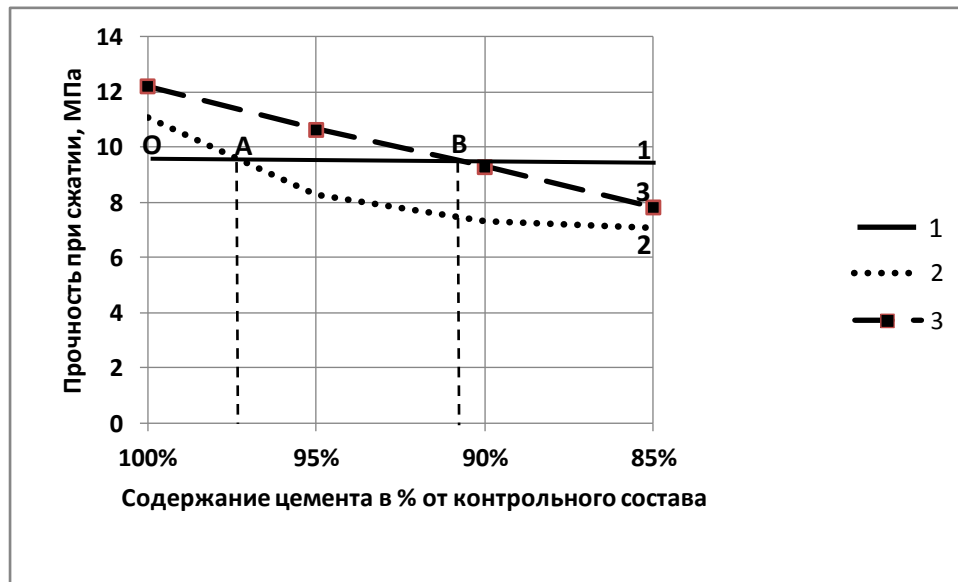


Рисунок 5.1.2 – Зависимость прочности при сжатии бетона от содержания цемента: 1-прочность по ТУ (требуемая марка бетона) при 100% цемента от номинального состава; 2-прочность бетона на не активированном растворе хлорида кальция (3 % от массы цемента); 3-прочность бетона на активированном растворе хлорида кальция (0,1% от массы цемента)

Количество хлорида кальция при применении жидкофазной активации сократилось в 30 раз, а тиосульфата натрия – в 3,75 раза. Экономия цемента по отношению к составам на не активированных растворах добавок при производстве одного кубометра бетона марки М100 составляет 7% для случая затворения цемента активированным раствором хлорида кальция и 6% для случая, когда для затворения цемента используется раствор тиосульфата натрия [345]. С учетом найденных зависимостей были рассчитаны составы МЗБ на ММА растворах ХК и ТН, представленные в таблице 5.1.1. Выявленные зависимости рекомендовано учитывать при разработке начальных составов мелкозернистых бетонов других марок.

Таблица 5.1.1 –Составы мелкозернистых бетонов на ММА растворах электролитов

	Расход цемента, определенный по водоцементному отношению на куб. м бетона, кг	Расход песка на куб. м бетона, кг	Расход воды на куб. м бетона, л	Расход добавки на куб. м бетона, кг
МЗБ на не активированном растворе хлорида кальция	297,6	1764,8	112	8,93
МЗБ на активированном растворе хлорида кальция	288,3	1783,4	119,7	0,288
МЗБ на не активированном растворе тиосульфата натрия	300,7	1758,6	119	0,902
МЗБ на активированном растворе тиосульфата натрия	291,4	1777,2	119,8	0,233

5.2. Разработка составов мелкозернистого бетона на механомагнитоактивированной воде с органическими добавками

В качестве номинального состава 1 куб. м бетона класса В15 (М200) был выбран следующий: цемент марки М500 Д0 – 440 кг, песок с модулем крупности $M_{кр} = 2,0...2,6$ – 1560 кг, вода – 150 кг, одна из добавок (С-3, ПВА или Na-КМЦ) – согласно рекомендациям, выработанным при определении рационального режима механомагнитной активации (см. таблицу Г.1 прил.). Для сравнения были приготовлены составы, содержащие органические добавки в количествах, рекомендованных в строительной отрасли [346]. Изучаемые составы представлены в таблице 5.2.1. С целью снижения расхода цемента были выполнены дополнительные замесы, в которых количество цемента составляло 95, 90 и 85 процентов от количества цемента в номинальном составе. Результаты для каждой добавки представлены в Приложении И.

Таблица 5.2.1 – Составы мелкозернистого бетона с органическими добавками

№ со- става	Состав 1 м ³ бетонной смеси				Предел прочности при сжа- тии, МПа
	Цемент, кг	Песок, кг	Вода, кг	Добавка, кг	
1	440	1560	180	-	19,3
С-3					
2	440	1560	155	4,4	23,8
3 (акт)	440	1560	150	0,022	23,9
ПВА					
4	440	1560	150	44	24,9
5 (акт)	440	1560	146	0,22	25,8
Na-КМЦ					
6	440	1560	150	13,2	23,1
7 (акт)	440	1560	146	0,0528	23,2

Применение ММА воды затворения с добавками С-3 и Na-КМЦ позволило сократить расход цемента соответственно на 13 % и на 11% по сравнению с бездобавочным составом на не активированной воде. Применение в качестве воды затворения активированного раствора ПВА (0,05% от массы вяжущего) привело к повышению прочности бетона на одну марку. Рабочие составы бетонов представлены в таблице 5.2.2.

Таблица 5.2.2 – Рабочие составы 1 кубометра мелкозернистого бетона на ММА воде с органическими добавками

Марка бето- на по проч- ности	Масса це- мента, кг	Масса пес- ка, кг	Масса во- ды, кг	Вид до- бавки	Масса до- бавки
М200	383	1617	146	С-3	0,02
М250	374	1626	150	ПВА	0,2
М200	395	1610	146	Na-КМЦ	0,05

5.3. Разработка составов цементно-песчаного бетона на механомагнитоактивированных растворах жидкого стекла

При разработке номинального состава мелкозернистого бетона на композиционном вяжущем учитывали рекомендации, полученные в результате поиска наиболее рациональных режимов активации (см. таблицу Г.1 прил.). По данным математического моделирования, наибольшей прочностью при сжатии обладали образцы цементного камня, приготовленные на 5%-ном активированном растворе жидкого стекла с силикатным модулем 2. Поэтому при расчете номинального состава бетона учитывали, что для затворения цементного теста будет использоваться разбавленный до 5% активированный раствор жидкого стекла, имеющий до разбавления плотность 1,36—1,37 кг/л. В результате номинальный состав бетона марки М200 на композиционном вяжущем (портландцемент+жидкое стекло) включал следующие компоненты (по массе): портландцемент М500 Д0 – 430 кг, песок с модулем крупности от 2,0 до 2,6 – 1460 кг, вода – 205 кг, жидкое стекло с модулем 2 и плотностью 1,36—1,37 кг/л – 10,75 кг. С целью определения возможности сокращения расхода цемента в связи с повышением прочности бетона вследствие механомагнитной активации жидкости затворения были проведены дополнительные замесы с уменьшенным количеством цемента. Результаты испытаний образцов бетона в возрасте 28 суток представлены на рисунке 5.3.1.

По графикам, изображенным на рисунке 5.3.1, экономия цемента для образца бетона на 5-типроцентном растворе силиката натрия, активированном в течение 45 сек, составила около 12 % (отрезок ОА). Следовательно, рабочий состав бетона В15 следующий: цемент М500 Д0 – 385 кг, песок – 1505 кг, вода – 195 кг, жидкое стекло плотностью 1,36—1,38 – 10,75 кг.

Таким образом, применение механомагнитной активации позволило сократить расход цемента от 6 до 13 % по сравнению с контрольным бездобавочным составом на водопроводной воде и от 3 до 7 % по сравнению с составами, приготовленными по традиционной технологии с добавками. Заметим, что у бетонов с органическими добавками разница между прочностью при сжатии составов на ак-

тивированных растворах и на не активированных растворах не столь значительна (значения пределов прочности почти совпадают). Однако такое почти одинаковое падение прочности при снижении расхода цемента наблюдается в условиях существенного сокращения количества добавок в составах на активированных растворах.

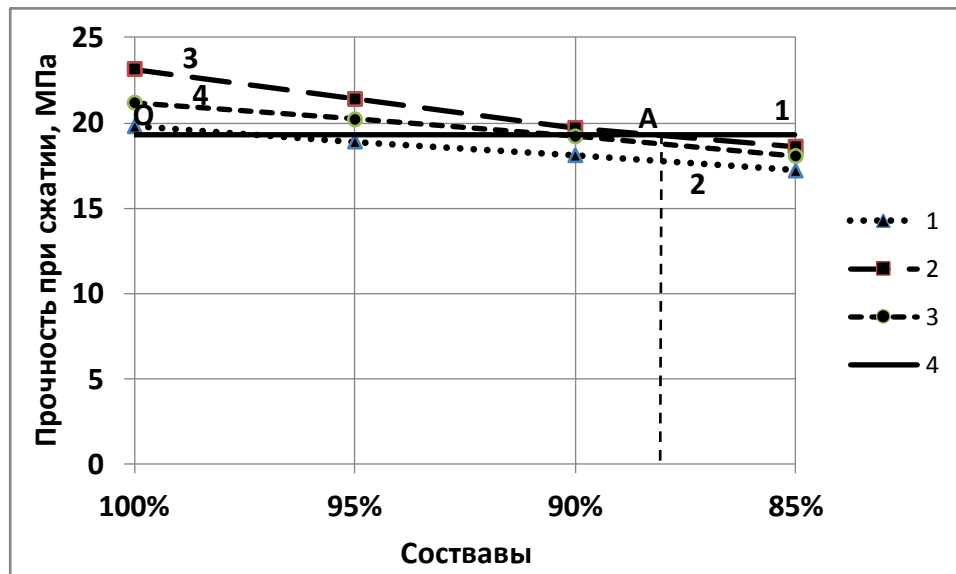


Рисунок 5.3.1 – Зависимость прочности при сжатии бетона от содержания цемента: 1-прочность по ТУ (требуемая марка бетона) при 100% цемента от номинального состава; 2-прочность бетона на не активированном 5%-ном растворе жидкого стекла; 3-прочность бетона на активированном 5%-ном растворе жидкого стекла (продолжительность активации 45 сек); 4- прочность бетона на активированном 5%-ном растворе жидкого стекла (продолжительность активации 60 сек)

5.4. Разработка принципиальной технологической схемы производства мелкозернистого бетона с применением механомагнитной активации воды затворения с химическими добавками

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о положительном влиянии механомагнитной активации воды затворения с добавками различной природы и функциональности на структуру и свойства мелкозернистых бетонов. Длительное сохранение нерасслаиваемости и подвижности бетонных смесей, повышение прочностных характеристик, морозостойкости и термостойкости моди-

фицированных бетонов обуславливают возможность применения ММА в промышленных технологических схемах производства мелкозернистых бетонов различных марок.

Следует особо отметить, что для успешного применения ММА жидкости затворения необходимо строго соблюдать установленные технологические режимы – частоту вращения ротора активатора и продолжительность активации – и дозировку используемой химической добавки. Поэтому в модернизированной технологии необходимо предусмотреть возможность дозирования жидких компонентов.

Внедрение механомагнитной активации жидкости затворения (вода + химическая добавка) в технологический цикл по производству бетона предусматривает введение дополнительного блока жидкофазной активации перед подачей воды, предназначенной для затворения цемента, в бетоносмеситель. К достоинствам предлагаемого варианта модернизации технологии относится тот факт, что добавление дополнительного блока не потребует серьезной реконструкции существующей технологии.

Блок проведения ММА рекомендовано располагать таким образом, чтобы ММА жидкость располагалась как можно ближе к бетоносмесителю и пульту управления. Технологическая схема производства мелкозернистого бетона, учитывающая данную рекомендацию, представлена на рисунке 5.4.1.

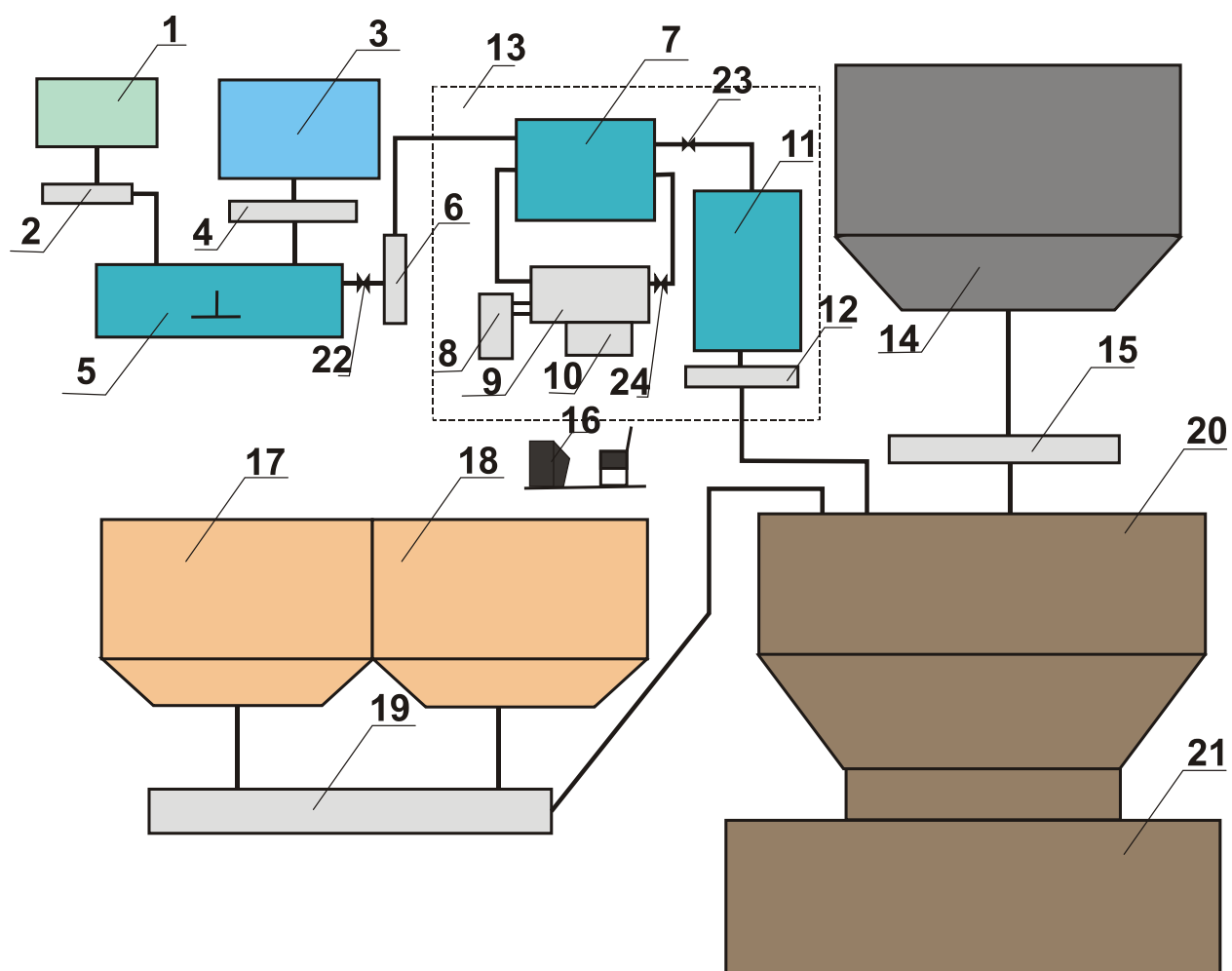


Рисунок 5.4.1 – Схема модернизации технологического процесса приготовления бетонной смеси: 1-емкость для химической добавки; 2-дозатор химической добавки; 3-емкость для воды; 4-дозатор воды; бак для рабочего раствора химической добавки с мешалкой; 6-дозатор раствора; 7-емкость для рабочего раствора; 8-мотор активатора; 9-активатор (РПА) с магнитом; 10-панель управления РПА; 11-расходная емкость активированной жидкости затворения; 12-дозатор; 13-блок механомагнитной активации жидкости затворения; 14-бункер для цемента; 15-дозатор цемента; 16-пульта управления; 17 и 18- бункеры для песка; 19-дозатор песка; 20-бетоносмеситель; 21-бункер для бетона; 22, 23, 24-вентили

В бак для рабочего раствора 5 поступает дозированное количество химической добавки из емкости 1 и воды из емкости 2, перемешивается, после чего требуемое количество рабочего раствора направляется в блок 13, предназначенный для ММА жидкости. Механомагнитная активация происходит по замкнутому циклу: РПА 9 – емкость 7 при открытом вентиле 24 и закрытом вентиле 23. РПА приводится в действие электромотором 8, режимы работы выставляются на пане-

ли 10. По окончании активации перекрывается вентиль 24, открывается вентиль 23 и ММА жидкость поступает в емкость 11 для активированной жидкости затворения, откуда через дозатор 12 направляется в бетоносмеситель 20, где уже находятся цемент, поступивший из бункера 14, и необходимые фракции песка из бункеров 17 и 18 через соответствующие дозаторы 15 и 19. Из бетоносмесителя готовый мелкозернистый бетон поступает в бункер 21. Управление дозаторами, вентилями, РПА и другим оборудованием осуществляется с пульта управления 16.

В качестве активатора может быть использован РПА или коллоидная мельница.

5.5. Выводы по пятой главе

1. Установлено, что применение ММА водных растворов и суспензий органических и неорганических добавок для затворения мелкозернистых бетонов позволяет экономить от 6 до 13 % цемента без потери прочности.

2. Показано, что добавление новой операции – жидкофазной активации – не усложняет существенно технологию производства бетонов, в то же время обеспечивает получение мелкозернистых бетонов, не уступающих по своим эксплуатационным характеристикам МЗБ, полученным по традиционной технологии.

ГЛАВА 6. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Известно [347, 348], что экономический эффект представляет собой разность между доходами предприятия от реализации продукции и затратами на ее производство. Затраты, в свою очередь, включают капитальные затраты (на единовременное приобретение оборудования, приобретение производственных площадей, зданий, сооружений и т.п.) и текущие расходы (на материалы, на ресурсы, такие как электроэнергия, вода для отопления или охлаждения, топливо и др., на заработную плату основного и обслуживающего персонала).

Применение ММА жидкости затворения цементно-песчаных смесей способствовало повышению прочности мелкозернистых бетонов, что позволило сократить количество цемента, идущего на изготовление 1 м³ товарного бетона. Кроме того, благодаря механомагнитной жидкофазной активации стало возможным уменьшить количество модифицирующих добавок без потери прочности. Следовательно, экономический эффект может быть связан с экономией материалов.

Предлагаемая технология отличается от традиционной наличием блока механомагнитной активации воды затворения с добавкой и предполагает единовременные затраты на его приобретение, текущие расходы на обслуживание блока ММА и на электроэнергию, необходимую для проведения механообработки в РПА.

Таким образом, годовой экономический эффект от внедрения жидкофазной активации воды затворения бетонных смесей может быть выражен формулой:

$$\mathcal{E} = K + M + \text{ЗП} + \text{З}_{\text{ЭЭ}} - [(K + K_{\text{ММА}}) + M_1 + (\text{З}_{\text{ЭЭ}} + \text{З}_{\text{ЭЭ1}}) + (\text{ЗП} + \text{ЗП}_{\text{общ}})], \quad (6.1)$$

где \mathcal{E} – годовой экономический эффект, руб.; K – капитальные затраты на производство по базовому варианту, руб.; $K_{\text{ММА}}$ – единовременные затраты на приобретение и установку блока ММА по предлагаемому варианту, руб.; M и M_1 – текущие расходы в течение года на основные и вспомогательные материалы по базовому варианту, руб.; ЗП – затраты на оплату труда, руб.; $\text{З}_{\text{ЭЭ}}$ – затраты на электроэнергию, руб.; $\text{З}_{\text{ЭЭ1}}$ – затраты на электроэнергию по предлагаемому варианту, руб.; $\text{ЗП}_{\text{общ}}$ – общие затраты на оплату труда, руб.

вому и предлагаемому варианту, соответственно, руб.; $Z_{ЭЭ}$ – годовой объем затрат на электроэнергию для производственных нужд, руб.; $Z_{ЭЭ1}$ – годовой объем затрат на электроэнергию, необходимую для работы РПА, руб.; $ZП$ – заработная плата работников по базовому и предлагаемому вариантам за год, руб.; $ZП_{обс}$ – заработная плата персонала, обслуживающего блок активации воды затворения за год, руб.

После раскрытия скобок получим следующее выражение:

$$\mathcal{E} = M - M_1 - K_{ММА} - ZП_{обс} - Z_{ЭЭ1}, \quad (6.2)$$

Важным показателем, определяющим целесообразность ввода в эксплуатацию новых участков технологического цикла, особенно связанных с дополнительными расходами на производство, является окупаемость, выражаемая в виде отношения прибыли к затратам. В нашем случае прибыль ожидается за счет сокращения расходов на материалы, а затраты представляют собой сумму затрат на приобретение и монтаж установки ММА, на электроэнергию и на оплату обслуживающего персонала. Тогда окупаемость выражается формулой:

$$O = (M - M_1) / (K_{ММА} + Z_{ЭЭ1} + ZП_{обс}), \quad (6.3)$$

где O – окупаемость, месяцев; M и M_1 – текущие расходы на основные и вспомогательные материалы по базовому и предлагаемому варианту за год, соответственно, руб.; $K_{ММА}$ – стоимость блока активации воды затворения, включая пусконаладочные и монтажные работы, руб.; $Z_{ЭЭ1}$ – годовой объем затрат на электроэнергию, необходимую для работы РПА, руб.; $ZП_{обс}$ – заработная плата персонала, обслуживающего блок активации воды затворения за год, руб.

В формулах (6.2) и (6.3) величины $K_{ММА}$ и $ZП_{обс}$ не зависят ни от объема производства, ни от состава бетона, в то время как затраты на материалы (удельные и годовые) целиком определяются составом бетона, текущими ценами на материалы и годовым объемом выпуска той или иной марки товарного бетона.

В таблице 6.1 представлены статьи расходов на дополнительные капиталовложения при переходе к технологии производства бетона на механомагнитоактивированной воде с химическими добавками.

Таблица 6.1 – Статьи расходов на дополнительные капвложения при переходе к предлагаемой технологии

Статья расхода	Количество	Цена, руб.	Стоимость, руб.
Стоимость аппарата РПА	1	250000	250000
Монтаж и пусконаладочные работы	1	10000	10000
Стоимость дополнительного оборудования			
емкость для воды	2	18000	36000
вентили	3	6000	18000
дозатор	1	8000	8000
Итого			322000

Обслуживание блока ММА заключается в соблюдении требований регламента технического обслуживания, зафиксированного в техническом паспорте аппарата. Техническое обслуживание заключается в ежедневной проверке утечки через сальник, контроле температуры подшипников, проверке надёжности крепления всех разъёмных соединений, соединительных проводов и заземления с периодичностью не реже двух раз в год, смазку активатора не реже одного раза в три месяца. Таким образом, техническое обслуживание аппарата не требует больших трудозатрат, в связи с чем ежемесячно сумма расходов на обслуживание активатора - $ЗП_{\text{обс}}$ предполагается в размере 1300 руб.

Удельные затраты на электроэнергию при активации жидкости затворения для производства 1 куб. м мелкозернистого бетона рассчитывали, исходя из производительности аппарата. Объем рабочей камеры при габаритах 1163x350x510 мм составляет 100 литров. Максимальное время ММА в аппарате, согласно рекомендациям (см. таблицы Г.1 и Г.2 прил.), 2 мин. Полный цикл обработки, включая слив активированной жидкости, составляет 5 мин. Следовательно, производительность аппарата $ПР_A = 60 : 5 \times 100 = 1200$ (л/час), или 1,2 м³/час. Тогда время активации $ВР_A$ вычисляется как расход воды на производство 1 м³ бетона $Р_{\text{ВУ}}$, деленный на производительность аппарата. Расходы на электроэнергию при производстве 1 м³ бетона представляют собой произведение времени активации количества воды с добавкой, необходимого для получения одного кубометра бетона, на стоимость одного киловатт-часа $T_{\text{ЭЭ}}$. Таким образом, удельные затраты на

электроэнергию при активации жидкости затворения для производства 1 куб. м мелкозернистого бетона $Z_{\text{ЭЭУ}}$ вычисляются по формуле:

$$Z_{\text{ЭЭУ}} = T_{\text{ЭЭ}} \cdot P_{\text{ВУ}} / \text{ПР}_A \quad (6.4)$$

Удельные расходы на материалы и электроэнергию на производство 1 м³ бетона определяются, главным образом, конкретным составом мелкозернистого бетона. В таблицах К.1-К.6 прил. представлены результаты таких расчетов для марок М100 (класс В7,5) и М200 (класс В15) с органическими и неорганическими добавками, а также для бетона на композиционном вяжущем.

С учетом заработной платы обслуживающего персонала годовой объем затрат на материалы и электроэнергию при годовых объемах производства 1000 м³, 5000 м³ и 10000 м³ составят, соответственно

$$M_{\Gamma} = M_{\text{У}} \cdot \text{ОП} + \text{ЗП}_{\text{обс}} \cdot 12, \quad (6.5)$$

где M_{Γ} – годовой объем затрат на материалы и электроэнергию, руб.; $M_{\text{У}}$ – удельные затраты материалов и электроэнергии на производство 1 м³ бетона, руб.; ОП – годовой объем выпуска бетона данной марки, м³; $\text{ЗП}_{\text{обс}}$ – средняя заработная плата персонала, обслуживающего блок ММА, руб.

Ожидаемую прибыль от внедрения в технологическую цепочку блока механомагнитной активации рассчитывали как разность между величиной M_{Γ} по базовому варианту и аналогичной величиной M_{Γ} по предлагаемому варианту. Результаты расчетов представлены в таблице 6.2.

Годовой экономический эффект и окупаемость капиталовложений, вычисленные по формулам (6.2) и (6.3), представлены в табл. 6.3. Расчеты проводились по ценам 2014 года.

Таблица 6.2 – Годовые затраты на основные материалы и электроэнергию с учетом средней заработной платы обслуживающего персонала по базовому и предлагаемому вариантам технологического цикла при различных объемах производства (2014 г.)

Вид добавки	Разница удельных текущих расходов на производство 1 м ³ бетона, руб.	Ожидаемая прибыль*, руб. при объеме производства		
		1000 м ³	5000 м ³	10000 м ³
Хлорид кальция	39,83	24232,7	183564	382727
Тиосульфат натрия	61,41	45814,2	291471,1	598542
С-3	91,90	76296,4	443882	903364
Na-КМЦ	938,21	922606	4675432	9366464
ПВА	726,46	710857	3616685	7248971
Жидкое стекло	290,20	274601	1435406	2886411

Примечание. Ожидаемая прибыль приведена с учетом зарплаты обслуживающего персонала и амортизационных отчислений.

Таблица 6.3 – Годовой экономический эффект от внедрения блока механомагнитной активации жидкости затворения и окупаемость капиталовложений (2014 г.)

Вид добавки	Годовой экономический эффект, руб. при объеме производства			Окупаемость, месяцев		
	1000 м ³	5000 м ³	10000 м ³	1000 м ³	5000 м ³	10000 м ³
Хлорид кальция	-	-	60727,3	159,5	21	10,1
Тиосульфат натрия	-	-	276542,2	84	13	6,5
С-3	-	121882	581364	50,6	8,7	4,3
Na-КМЦ	600606,4	4353432	9044464	4,2	0,9	0,5
ПВА	388857,1	3294685	6926971	5,5	1,1	0,55
Жидкое стекло	-	1113406	2564411	14	2,7	1,5

По данным таблицы 6.3 можно заключить, что для всех составов годовой экономический эффект положителен при объемах производства 10 тыс. кубомет-

ров бетона в год. Причем блок ММА в случае использования для затворения бетонов воды, содержащей *Na*-КМЦ и ПВА окупается быстрее, и эффект имеет место уже при годовом объеме выпуска тысячи кубометров. В среднем срок окупаемости при объеме производства 5000 кубометров бетона в год составляет от 1 месяца до 2-х лет, при объеме 10000 кубометров – от 1 до 10 месяцев в зависимости от вида добавки.

Выводы по шестой главе

1. Установлено, что капитальные затраты на приобретение нового оборудования для блока ММА окупятся через 13 и 21 месяц при объеме производства 5000 кубометров и через 11 и 7 месяцев при объеме 10000 кубометров в год в случае применения для затворения МЗБ марки М100 механомагнитоактивированных растворов хлорида кальция и тиосульфата натрия, соответственно.

2. Установлено, что применение ММА суспензий органических добавок позволит окупить затраты на блок ММА в течение 2—9 месяцев при объеме производства 5000 кубометров и в течение 1—5 месяцев при объеме 10000 кубометров. Причем окупаемость при использовании ММА раствора С-3 в 8 раз ниже, чем при использовании *Na*-КМЦ или ПВА.

3. Определено, что приобретение блока ММА для производства МЗБ с жидким стеклом окупится через 14, 3 и 2 месяца при объемах производства 1000, 5000 и 10000 м³ в год, соответственно.

4. Установлено, что экономический эффект получается за счет сокращения расходов на материалы, главным образом, на цемент и добавку. Наибольший экономический эффект получается при использовании ММА суспензий *Na*-КМЦ и ПВА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами диссертационного исследования являются следующие положения:

1. Изучены теоретические и практические предпосылки применения жидкофазной активации водных растворов модифицирующих добавок и жидкого стекла для затворения бетона на портландцементном вяжущем. Дано теоретическое обоснование совместного применения механической, магнитной и химической активации воды затворения для направленного регулирования свойств бетонной смеси и бетона. Установлено, что возможность активации воды и водных систем (растворов, суспензий, дисперсий), применяемых для затворения бетонных смесей, основана на способности молекул воды образовывать надмолекулярные структуры. При активации происходит перестройка надмолекулярной структуры воды, связанная с изменением степени ее диссоциации, в результате чего степень гидратации и гидролиза вяжущего повышается. Сохранение активированного состояния в течение нескольких часов позволяет использовать активированную жидкость в технологическом цикле производства бетонов. Выдвинута научная гипотеза, что в результате комплексной механомагнитной активации жидких компонентов бетонной смеси должны образовываться нано- и микроразмерные образования, являющиеся центрами кристаллизации цементной матрицы и приводящие к направленному изменению свойств добавок, бетонной смеси и мелкозернистого бетона.

2. Показано, что закономерности структурообразования, связанные с возникновением центров кристаллизации, при применении магнитоактивированных растворов электролитов для затворения бетонной смеси можно объяснить с помощью ионной гипотезы механизма действия магнитного поля на водные системы. Наибольший эффект магнитная обработка показывает в сочетании с механической обработкой. В основе гидродинамической активации лежит принцип дискретно-импульсного ввода энергии. Определены наиболее рас-

пространенные устройства механической активации жидкости. Это роторно-пульсационные аппараты, работающие в кавитационном режиме.

3. Установлена зависимость физико-химических свойств воды от режимов механоактивации: частоты вращения ротора и времени активации. Найдено, что с ростом частоты вращения ротора водородный показатель, удельная электропроводность и температура активируемой жидкости проявляют тенденцию к повышению. Найдено, что в результате ММА меняется ионный состав воды. Содержание катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} в водопроводной воде после активации уменьшается на 1,6%, 15% и 28% соответственно. Содержание анионов Cl^- уменьшается на 8,7%, ионов SO_4^{2-} уменьшается на 12,8%.

4. Выявлено образование в результате ММА наноразмерных фракций во всех изучаемых системах, устойчивость которых зависит от концентрации вещества в растворе. Так, в ММА растворах CaCl_2 размер частиц уменьшился в 1000 раз и составил 0,5...0,8 нм; в ММА растворах Na-КМЦ – в 20 раз и составил 4...5 нм; в 5-ти процентном ММА растворе Na_2SiO_3 – в 70 раз и составил 1 нм и в 10-ти процентном ММА растворе Na_2SiO_3 – в 150 раз. В ММА дисперсиях ПВА образовались фракции 3...5 и 125...200 нм. Установлено, что при активации растворов неорганических веществ, чем меньше концентрация вещества, тем дольше сохраняется в нем наноразмерная фракция. Определено, что коагуляция наночастиц до размеров, преобладающих перед активацией, завершается через 7 суток после ММА. Установлено, что в активированных суспензиях органических добавок сразу после активации происходят деструктивные процессы, а через сутки после активации – полимеризация.

5. Найдено, что механомагнитная активация воды затворения с добавками приводит к повышению электрокинетического потенциала в гидрозольях неорганических веществ на 9...11 % (для тиосульфата натрия и жидкого стекла) и в 1,8 раза для хлорида кальция, что способствует проявлению хлоридом кальция свойств центров кристаллизации, а также обуславливает более мягкую гидратацию. В суспензиях органических веществ дзета-потенциал после ММА понижается на 15% для Na-КМЦ и в 6 раз для ПВА, что снижает устойчивость

коллоида, повышая при этом его способность к взаимодействиям в цементно-водной системе.

6. Прослежена взаимосвязь между изменениями поровой структуры и прочностных показателей цементного камня, формируемого с использованием ММА систем. Установлено, что ММА растворов добавок приводит к уменьшению величины максимального диаметра пор и появлению большого количества наноразмерных пор. Так ММА раствора хлорида кальция обеспечивает уменьшения величины максимального диаметра пор в 1,8 раза (со 160 нм до 90 нм), сокращение площади удельной поверхности в 1,7—2 раза и к сокращению суммарного объема пор в 1,6 раз. Уменьшение дефектности структуры образцов цементного камня согласуется с данными прироста показателей предела прочности при сжатии на 15...17 % и при изгибе на 32...40 % по сравнению контрольным образцом на не активированной воде. Максимальный эффект наблюдался для концентрации 0,032 моль/л, соответствующей 30-кратному уменьшению содержания CaCl_2 в воде затворения. Установлено повышение плотности мелкозернистого бетона на ММА растворах органических добавок оптимальной концентрации по сравнению с плотностью МЗБ на не активированных растворах обычной концентрации.

7. Определен фазовый состав и найдены закономерности структурообразования в цементном камне, приготовленном на активированных водных системах химических модификаторов бетона. Установлена связь между режимами ММА, структурой цементного камня и свойствами цементных композиций для каждого класса применяемых добавок. Установлено, что ММА в рациональном режиме способствует лучшему связыванию кальция в гидросиликаты кальция и уменьшению содержанию извести в цементном камне. Для каждой добавки зафиксирован наибольший рост прочности при сжатии образцов цементного камня с наименьшим соотношением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к С-S-H. В цементном камне на ММА растворах неорганических добавок образовывается от 1,23 до 1,44 раз меньше портландита и в 1,33 раза больше гидросиликатов кальция, чем в цементном камне на не активированной воде. Для составов с органиче-

скими добавками эти соотношения составляют 1,08 - 1,55 и 1,33 – 2,9, соответственно; для составов с активированным жидким стеклом (5 %-ной концентрации) – 1,64 и 2,14 раз.

Выявлено направление фазообразующих процессов, происходящих в цементном камне, приготовленном на активированных растворах силиката натрия. Установлено, что ММА растворов Na_2SiO_3 способствует лучшему связыванию кальция в труднорастворимые соединения, главным образом, гидросиликаты кальция, доля которых через 180 дней после начала затворения увеличивалась с 5,72% до 6,90%.

8. Установлена взаимосвязь между технологическими параметрами жидкофазной активации водных растворов органических и неорганических добавок, силиката натрия и кинетикой набора прочности, физическими, физико-механическими свойствами цементного теста, камня и мелкозернистого бетона. Найдено, что на сроки схватывания цементного теста, расход воды затворения, прочность при сжатии и при изгибе, темпы набора прочности оказывают влияние частота вращения ротора активатора, продолжительность ММА и количество добавки, причем для ММА растворов силиката натрия наиболее существенным фактором является концентрация раствора. Установлен нелинейный характер зависимостей свойств цементных композитов от технологических параметров и количества добавки.

9. Установлено, что значительное от 30 до 200 раз сокращение содержания органических и неорганических добавок в активированных водных системах, используемых для затворения МЗБ, не снижает прочности бетона и не ухудшает других физико-механических свойств при сохранении их функциональных характеристик. Так введение хлорида кальция и тиосульфата натрия в количествах 0,1% и 0,08% от массы цемента, соответственно, повысило морозостойкость в 1,3 и 1,4 раза по сравнению с контрольным образцом, что соответствует морозостойкости при введении в бетоны не активированных стандартных концентраций. Сохранение подвижности бетонной смеси на ММА растворах С-3 (0,005% от массы вяжущего) на 5% превышало аналогичный пока-

затель для смеси на не активированном растворе С-3 (1% от массы цемента). У всех составов на ММА воде, содержащей оптимальные количества исследуемых добавок, наблюдалась ускоренная (в 1,06-1,1 раза) кинетика набора прочности по сравнению с образцами на не активированных растворах тех же добавок, взятых в количестве, рекомендованном ТУ. Для составов на 5-ти процентных ММА растворах жидкого стекла выявлено повышение термостойкости в 1,2 и химической стойкости в 2,25 раз по сравнению с составами на не активированных растворах.

10. Методом планирования экспериментов получены адекватные регрессионные уравнения, описывающие морозостойкость, прочность цементного камня при сжатии и при изгибе, сроки схватывания цементного теста, расход воды для его затворения. Определено, что наибольшую прочность при сжатии и при изгибе цементного камня и мелкозернистого бетона обеспечивают следующие режимы ММА: с добавкой хлорида кальция - частота вращения ротора от 3500 до 4000 об/мин, продолжительность активации 2 - 3 минуты, количество хлорида кальция 0,1% от массы цемента; с добавкой тиосульфата натрия - частота вращения ротора от 3700 до 4100 об/мин, продолжительность активации 2 - 2,5 минуты, количество тиосульфата натрия 0,08% от массы цемента. Соблюдение рациональных режимов приводит к снижению водопоглощения от 30 до 35 %, повышению темпа набора прочности в 1,1 - 1,44 раза и повышению морозостойкости в 1,3 - 1,5 раза по сравнению с контрольным образцом.

11. Определены рациональные параметры ММА растворов и дисперсий органических добавок: для добавки С-3 - частота вращения ротора от 3300 до 3500 об/мин, продолжительность активации 2 мин, концентрация С-3 0,005 % от массы цемента; для добавки ПВА - частота вращения ротора 3500 об/мин, время активации 2 мин, количество ПВА от 0,05 до 0,07% массы цемента; для добавки Na-КМЦ частота вращения ротора от 3300 до 3500 об/мин, время активации 1-1,5 мин, Na-КМЦ в количестве от 0,005 до 0,012 % массы цемента. Бетонные смеси, приготовленные при соблюдении найденных режимных параметров, характеризуются наибольшим сохранением подвижности - 90 % в

течение часа, увеличением от 1,5 до 2 раз осадки конуса и повышением связности в среднем на 35%. Мелкозернистый бетон на активированных в рациональных режимах водных системах с органическими добавками имеет наибольшую прочность 23 - 26 МПа, в 1,3 раза превышающую прочность при сжатии контрольного образца, наибольшую плотность 2335 кг/м^3 , отличается ускоренными темпами набора прочности.

12. Найдено, что наилучшие физико-механические характеристики бетона получаются при концентрации раствора жидкого стекла от 4,5 до 5,5 %, времени активации 45 - 60 сек. При этом прочность повышается на 13 % по сравнению с прочностью бетона на не активированных растворах такой же концентрации и почти в 2 раза – по сравнению с контрольным составом без жидкого стекла. Термостойкость МЗБ на ММА растворах возрастает в 1,75 раза и 2,33 раза, а химическая стойкость – в 2,3 раза и 2,7 раза по сравнению с МЗБ на не активированных растворах и контрольным составом, соответственно.

13. Предложены экспериментально-оптимальные составы мелкозернистых бетонов марки М100 на ММА растворах хлорида кальция и тиосульфата натрия, марки М200 и М250 на ММА растворах органических добавок и на композиционном вяжущем, включающем портландцемент и активированное жидкое стекло. Предложенные составы позволяют экономить до 14% портландцемента и сократить количество добавок от 30 до 200 раз.

14. Предложен способ получения МЗБ с заданными свойствами на основе жидкофазной активации водных систем с добавками широкого спектра действия. Выработаны регламенты по проведению процесса ММА водных систем с органическими и неорганическими добавками, используемые для затворения бетонов и рекомендации по составу модифицированных МЗБ, обладающих заданными свойствами. Усовершенствован аппарат для проведения механомагнитной активации растворов силиката натрия, получен патент РФ на полезную модель.

15. Показано, что добавление новой операции – механомагнитной активации – не приводит к существенному усложнению технологического цикла производ-

ства бетона. Внедрение механомагнитной активации жидкости затворения предусматривает приобретение блока ММА, который окупится через 21 месяц для бетона В7,5 при годовом объеме производства 5000 м³ и через 10 месяцев при годовом объеме производства 10000 м³. Для бетона В15 срок окупаемости составит от 2 до 9 месяцев при годовом объеме производства 5000 м³ и от 1 до 4 месяцев при годовом объеме производства 10000 м³. Установлено, что экономический эффект получается за счет сокращения расходов на материалы - цемент и добавки. Наибольший экономический эффект получается при использовании ММА суспензий Na-КМЦ и ПВА.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

1) Жидкофазная активация воды затворения, способствующая значительному сокращению химических добавок в составе мелкозернистого бетона за счет комплексного – механического и магнитного – воздействия и экономии цемента, обеспечивает улучшение экологической обстановки, предполагает минимальные легко осуществимые изменения технологии производства бетона и может быть применена повсеместно. Получение песчаного бетона по предлагаемому способу, предусматривающему направленное управление свойствами композиций, может представлять особый интерес для регионов, в которых почти отсутствует крупный заполнитель.

2) Дальнейшее направление развития данной концепции представляется в виде разработок и испытаний с целью установления совместного эффекта от механомагнитной активации и комплексных многофункциональных добавок. Другим возможным направлением развития жидкофазной активации может служить изучение применения механомагнитоактивированной воды или растворов различных химических добавок для затворения сухих строительных смесей с целью снижения в их составе количества пластификаторов.

3) Результаты диссертационного исследования могут быть использованы в учебном процессе при изучении наномодифицированных растворов, исполь-

зубных для затворения цементного теста, а также их влияния на структуру и свойства цементного камня и мелкозернистого бетона.

Список используемой литературы

1. Обзор по мат-лам Всерос. научн.-практич. конф / «Строительное Материаловедение - Теория И Практика» // Строительные материалы.- 2007.- № 1.- С. 47-49.
2. Кройчук, Л.А. Цементная промышленность России / Л.А. Кройчук // Строительные материалы - 2005.- № 1.- С. 5-7.
3. Физико-химическая механика дисперсных структур / Под ред. П. А. Ребиндера. - М.: Наука, 1966. - 400 с.
4. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П.А. Ребиндер. - М.: Коллоидная химия 1978. - 368 с.
5. Лотов, В. А. Закономерности оптимального формирования структур в технологии материалов на основе силикатных дисперсных систем / Василий Агафонович Лотов. -. Дисс. на соиск д-ра техн. наук Томск, 2002. - 360 с.
6. Лотов, В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем / В.А. Лотов. - Томск: Изд-во ТПУ, 2006. - 202 с.
7. Ушеров-Маршак, А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы / А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы.- 2006.- № 10.- С. 8-12.
8. Батраков, В.Г. Повышение эффективности бетона химическими добавками / В.Г. Батраков // Бетон и железобетон.- 1988.- № 9.- С. 27-29.
9. Иванов, Ф.М. Основные направления применения химических добавок к бетону / Ф.М. Иванов, В.Г. Батраков, А.В. Лагойда // Бетон и железобетон.- 1981.- № 9.- С. 3-4.
10. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон.- 1999.- № 6.- С. 6-11.
11. Иванов, И.К. Применение химических добавок в бетон - ключ к решению технологических проблем / И.К. Иванов // Строительные материалы.- 2006.- № 10.- С. 36-37.

12. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона: монография / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. - М.: Каз. ГАСУ: Изд-во «Палеотип», 2006. - 244 с.
13. Рамачандран, В.С. Добавки в бетон Справочное пособие / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М. И Др. Коллепарди. - М.: Стройиздат, 1988. - 575 с.
14. Ратинов, В. Б. Добавки в бетон - 2-ое изд. перераб. и доп. / В. Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. - М.: Стройиздат, 1989. - 188 с.
15. Ратинов, В.Б. Исследование механизма действия гидролизирующихся солей в качестве добавок в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг, Ш.С. Алимов // Строительни материали и силикатна промышленност. - НРБ.- 1968.- № 1.- С. 3-9.
16. Рамачандран, В.С. Наука о бетоне: Физико-химическое бетонирование / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, Д. Бодуэн. - М.: Стройиздат, 1986. - 278 с.
17. Химические и минеральные добавки в бетон / Под ред. А.В. Ушерова-Маршака. - Харьков: Колорит, 2003. - 280 с.
18. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. - М.: Высшая шк., 1973. - 503 с.
19. / Гост 24211-91. Добавки Для Бетонов. Общие Технические Требования. - М.: Издательство стандартов, 1992. - 17 с.
20. ГОСТ 30459-96. Добавки для бетонов. Методы определения эффективности - М.: Издательство стандартов, 1998. - 20 с.
21. Ткач, Е.В. Модификаторы в строительной технологии: Учеб. пособие / Е.В. Ткач. - Караганда Изд-во КарГТУ, 2006. - 156 с.
22. Тараканов, О.В. Противоморозные добавки для бетонов, полученные с использованием вторичного сырья / О.В. Тараканов, Е.О. Тараканова, С.В. Калашников // Десятые академические чтения РААСН.- 2006.- С. 391-393.
23. Буйко, О.В. Принцип получения быстротвердеющих бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками / О.В. Буйко, Г.И. Овчаренко, Е.Ф. Круглова, Е.А. Степаненко // Десятые академические чтения РААСН.- 2006.- С. 127-130.
24. Н.Ф. Башлыков, А.Я. Вайнер, Р.Л. Серых, В.Р. Фаликман, Химико-технологические аспекты влияния добавок тиосульфата и роданита натрия на

- цементные системы //В кн. Химические и минеральные добавки. Харьков: Колорит, 2003. С. 148-159
25. Wise, T. The effect of thiocyanates on the hydration of portland cement at low temperatures / T. Wise, V.S. Ramachandran, G.M. Polomark // *Thermochimica Acta*.- 1995.- V. 264, N 1-2.- P. 157-171.
26. Ружинский, С.И. Противоморозные добавки / С.И. Ружинский. - Харьков: Изд. центр ХАИ, 2003. - 78 с.
27. Пухаренко, Ю.В. Эмиссия аммиака из бетонных конструкций и методы ее снижения [Электронный ресурс] / Ю.В. Пухаренко, А.М. Миронов, В.Н. Шиманов, С.А. Черевко, О.Ю. Пухаренко // «СтройПРОФИ».- № 10. URL: <http://stroy-profi.info/archive/11219> Дата: 25.01.2013.
28. Rathbone, Robert F. A Study of the Effects of Post-Combustion Ammonia Injection on Fly Ash Quality: Characterization of Ammonia Release from Concrete and Mortars Containing Fly Ash as a Pozzolanic Admixture / Robert F. Rathbone, Thomas L. Robl. - University of Kentucky Center for Applied Energy Research. : Final Report, 2001. - 63 с.
29. Meng, Z.Y. Characteristics of atmospheric ammonia over Beijing, China / Z.Y. Meng, W.L. Lin, X.M. Jiang, P. Yan, Y. Wang, Y.M. Zhang, X.F. Jia, X. L. Yu // *Atmos. Chem. Phys.*- 2011.- № 11 - С. 6139-6151.
30. Брыков, А.С. Ускорители схватывания и твердения в составе сухих строительных смесей / А.С. Брыков // *Бетоны и сухие смеси*.- 2008.- Т. 6/Б(79), № 11.- С. 35-37.
31. Брыков, А.С. Особенности гидратации портландцемента в присутствии силикатов натрия / А.С. Брыков, В.В. Данилов, А.В. Ларичков // *ЖПХ*.- 2006.- Т. 79, № 4.- С. 533-536.
32. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. - М.: 2-ое изд., перераб. и доп., 1998. - 768 с.
33. Wilding, C. A Classification of inorganic and organic admix-tures by conduction calorimetry / C. Wilding, A. Walter, D. Double // *Cement and Concrete Research*.- 1984.- V. 14, N 2.- P. 185-194.

34. Субботина, Н.В. Влияние состава и структуры жидкости затворения на свойства древесно-цементных композиций / Н.В. Субботина, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, Е.Б. Чернов // Вестник науки Сибири. Серия Архитектура и строительство.- 2012.- № 5 (6).- С. 261-268.
35. Larosa-Tompson, J. Sodium silicate applications for cement and concrete / J. Larosa-Tompson, P. Gill, B.E. Scheetz, M.R. Silsbee // 10th Int. Cong. Chem. Cem.: Proceed. 1997. Gothenburg.- С. 3024-3031
36. Пат. № 617420 Жаростойкая бетонная смесь / В.В. Попов, В.С. Бородин. - Заявитель: Донецкий государственный проектный и научно-исследовательский институт промышленного строительства, Заявлено 01.09.1976 2411658/29-33 Опубликовано 30.07.1978 Бюл. № 28. - 5 с.
37. Рыбьев, И.А. Создание строительных материалов с заданными свойствами / И.А. Рыбьев, А.А. Жданов // Изв. Вузов. Серия Строительство.- 2003.- № 3.- С. 45-48.
38. Лотов, В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий / В.А. Лотов // Изв. Томского политех. ун-та.- 2007.- Т. 311, № 3.- С. 84-88.
39. Штарк, И. Долговечность бетона - Пер. с нем. / И. Штарк, Б. Вихт. - Киев: Оранта, 2004. - 301 с.
40. Синтез и гидратация вяжущих материалов : Избр. тр. / В. В. Тимашев / Под ред. Т.В. Кузнецовой. - М. : Наука, 1986. - 424 с.
41. Ф.М. Иванов, Добавки в бетон и перспективы применения суперпластификаторов //В кн. Бетоны с эффективными суперпластификаторами. М.: НИИЖБ, 1979. С. 6-21.
42. Соломатов, В.И. Интенсивная технология бетонов: Совм. изд. СССР-Бангладеш / В.И. Соломатов, М.К. Тахиров, Шах Мд. Тахер. - М. : Стройиздат 1989. - 264 с.
43. Глекель, Ф.Л. Регулирование гидратационного структурообразования поверхностно-активными веществами / Ф.Л. Глекель, Р.З. Копп, К.С. Ахмедов. - Ташкент: : Изд-во «Фан», УзССР, 1986. - 224 с.

44. Баженов, Ю.М. Технология бетона: учебник / Ю.М. Баженов. - М.: Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2007. - 528 с.
45. В.Г. Батраков, Ф.М. Иванов, Е.С. Силина, В.Р. Фаликман, Применение суперпластификаторов в бетоне // В кн. Обзорная информация Вып. 2. Серия 7. Строительные материалы и изделия М.: ВНИИС, 1982. 60 с.
46. Юхневский, П.И. Квантовохимические расчеты свойств молекул пластифицирующих добавок С-3 и ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации / П.И. Юхневский, В.М. Зеленковский // Сб. тр. II Междунар. симпоз. "Проблемы современного бетона и железобетона". Ч. 2. Технология бетона. 2009. Минск: Минсктиппроект.- С. 439-447
47. Uchikawa, H. Influence of characteristics of sulfonic acid-bases admixtures on interactive force between cement particles and fluidity of cement paste / H. Uchikawa, Sh. Hanehara // Proceedings Fifth CANMET ACI Int. Conference SP173-2. 1997. Rome, Italy.- P. 23-34
48. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. - М.: Стройиздат, 1990. - 396 с.
49. Кузьмина, В.П. Механоактивация материалов для строительства. Цемент / В.П. Кузьмина // Строительные материалы.- 2007.- № 3.- С. 74-75.
50. Батраков, В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы. / В.Г. Батраков // Строительные материалы.- 2006.- № 10.- С. 4-7.
51. Петрова, Т.М. Методы предупреждения «ложного схватывания» цементов / Т.М. Петрова, А.Ф. Серенко, М.И. Милачѳв, Д.М. Милачѳв // Технологии бетонов.- 2007.- № 6.- С. 16-17.
52. Розенберг, М.Э. Полимеры на основе винилацетата / М.Э. Розенберг. - Л.: Химия, 1983. - 176 с.
53. Гранковский, И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах / И.Г. Гранковский. - Киев Наукова думка 1984. - 300 с.
54. Чепайкин, А.П. К вопросу о структурной пористости цементного камня мелкозернистого бетона в процессе эксплуатации в тротуарных покрытиях / А.П. Чепайкин, В.Ф. Хританков, А.П. Пичугин // Сб. науч. тр. Междунар. науч.-

техн. конф. «Новые технологии в строительном материаловедении» в рамках международной выставки «СТРОЙСИБ-2012». 1-3 февраля 2012г.- С. 72-74

55. Черных, Т.Н. Влияние эфиров целлюлозы на свойства растворяемых смесей и растворов / Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // Строительные материалы.- 2004.- № 4.- С. 42-43.

56. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. - М. : Лесная промышленность 1978. - 368 с.

57. Рахимбаев, Ш.М. Реологические свойства цементного теста с добавками водорастворимых полимеров / Ш.М. Рахимбаев, Н.Н. Оноприенко // Изв. вузов. Строительство.- 2010.- № 8.- С. 35-37.

58. Файнер, М.Ш Ресурсосберегающая модификация бетона / М.Ш. Файнер. - Черновцы: Прут, 1993. - 152 с.

59. Сычев, М.М. Формирование прочности / М.М. Сычев // ЖПХ.- 1981.- Т. 54, № 9 - С. 36-43.

60. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев. - Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 2009. - 155 с.

61. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. - Новосибирск: Наука, 1986. - 304 с.

62. Черных, В.Ф. Механические процессы и аппараты в технологии строительных материалов / В.Ф. Черных. - Краснодар: КГУ, 1978. - 66 с.

63. Соломатов, В.И. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, Л.И. Дворкин, И.М. Чудновский // Известия вузов. Строительство и архитектура.- 1987.- № 1 - С. 61-63.

64. Пшеничный, Г.Н. Активированное твердение цементных бетонов / Г.Н. Пшеничный // Информационный научнотехнический журнал Технологии бетонов.- 2009.- № 2(31).- С. 50-51.

65. Арбенев, А.С. Зимнее бетонирование с электроподогревом смеси / А.С. Арбенев // Промышленное строительство.- 1962.- № 9.- С. 27-29.

66. Арбенев, А.С. Синэргетика электроразогревательных устройств / А.С. Арбенев // /Механизация строительства.- 2000.- № 12 - С. 11-13.
67. Гусев, Б.В. Вибрационная технология бетона / Б.В. Гусев, В.Г. Зазимко. - Киев: Будивельник, 1991. - 160 с.
68. Львович, К.И. Песчаный бетон и его применение в строительстве / К.И. Львович. - С-Пб.: Строй-Бетон, 2007. - 320 с.
69. Львович, К.И. Песчаный бетон - строительный материал России XXI века / К.И. Львович // Популярное бетоноведение.- 2005.- № 6 - С. 12-13.
70. Житов, С.В. ЗИ 93056065/33 А В28С9/00 Установка для приготовления бетонных и растворных смесей / С.В. Житов, Р.П. Почтарев, Г.П. Гусслетов. -, опубл. 21.12.1993. - 3 с.
71. Патент РФ № 2371414 С04В28/02 С04В40/00 С04В111/20 Бетонная смесь / В.В. Белов, М.Ю. Кузнецов, А.С. Брусов. -. Патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тверской государственный технический университет", заявл. 2008-04-03 опубл. 27.10.2009. Бюл. № 30. - 5 с.
72. Пат. РФ 2058971 С1 С04В40/02 (ЗИ 94045163/33) Способ изготовления бетонных и железобетонных изделий / В.А. Александров, М.К. Бушер, С.В. Кузьменков, С.Н. Никитин, Ю.В. Сальников, А.В. Силкин. -, опубл. 27.04.1996. Бюл. № 12. - 6 с.
73. Колчеданцев, Л. М. Дисс. на соискание д.т.н. Интенсификация бетонных работ на основе термовиброобработки смесей Специальность 05.23.08 / Леонид Михайлович Колчеданцев. - Санкт-Петербург 2002. - 312 с.
74. Крылов, Б.А. Кондуктивный прогрев бетонов / Б.А. Крылов, А.А. Зырянов // Бетон и железобетон.- 1988.- № 1.- С. 18-20.
75. Арбенев, А.С. Исследование влияния электроразогрева смеси на связывание воды цементным тестом и камнем / А.С. Арбенев, М.М. Масленников // Изв. Вузов. Серия: Строительство и архитектура.- 1974.- № 2.- С. 89 - 94.

76. Лысов, В.П. Эффективность бетонных работ в строительстве / В.П. Лысов. - Минск: Беларусь, 1982. - 90 с.
77. Михановский, Д.С. Горячее формование бетонных смесей / Д.С. Михановский. - М.: Стройиздат 1976. - 188 с.
78. Баженов, Ю.М. Пути развития строительного материаловедения: новые бетоны / Ю.М. Баженов // Технологии бетонов.- 2012.- № 3-4.- С. 39-43.
79. Бутт, Ю.М. Технология вяжущих веществ / Ю.М. Бутт, С.Д. Огороков, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. - М.: Высшая школа, 1965. - 624 с.
80. П. А. Ребиндер, Понижение твердости при адсорбции поверхностноактивных веществ. Склерометрия и физика дисперсных систем //В кн. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М.: Наука, 1979. С. 143-154.
81. Урьев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. - М.: Химия, 1980. - 320 с.
82. Величко, Е.Г. К вопросу гидромеханохимической активации цемента при производстве бетона / Е.Г. Величко, Д.Ф. Толорая // Строительные материалы.- 1996.- № 8 - С. 24-27.
83. Пат. РФ № 2214986 С1 Способ приготовления модифицированной сталефибробетонной смеси и модифицированная сталефибробетонная смесь / Е.А. Антропова, Б.А. Дробышевский, Б.Ф. Бялик, В.Н. Мазур. - Патентообладатель(и) Закрытое акционерное общество "Транссахамост", Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт транспортного строительства", Заявка: 2002125129/03, 19.09.2002 Опубликовано: 27.10.2003. Бюл. № 30. - 5 с.
84. Пат. РФ № 2257294 С1 Способ получения цемента-водной суспензии и устройство для его осуществления / С.А. Зубехин, Б.Э. Юдович, В.Г. Губарев. - Патентообладатель(и) Зубехин С.А., Юдович Б.Э., Губарев В.Г., Заявка: 2003136027/03, 15.12.2003 Опубликовано: 27.07.2005. - с.
85. Гуюмджян, П.П. Влияние высокоскоростной обработки воды и водно-цементной суспензии на свойства бетона / П.П. Гуюмджян, Е.А. Расцветова, Т.Г. Ветренко, Ф.А. Ваганов // Вестник МГСУ.- 2009.- № Спецвып. 2.- С. 146-152.

86. Пат. РФ №2097364 МПК 6 C04B40/00, C04B28/04, C04B28/04, C04B22/14, C04B111/20 Способ приготовления бетонной смеси / Е.И. Баранова, Г.П. Бойко, М.Н. Витюк, В.И. Дударь, Н.И. Котырло, О.Л. Красницкий, С.В. Лутай, В.В. Шевчук. - Патентообладатель(и) Открытое акционерное общество "Укрстройинформатика", Заявка: 95114902/03, 17.08.1995 Опубликовано: 27.11.1997. Бюл. № 33. - 7 с.
87. Чистов, Ю Д. Ячеистый и плотный бетоны из мелких отходов дробления бетонного лома-путь к малоотходным технологиям в строительстве / Ю Д. Чистов, Краснов М В, М.А. Хвастин // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века.- 2003.- № 3.- С. 18-21.
88. Чистов, Ю.Д. Использование пылевидных отходов дробления бетонного лома сносимых зданий [Электронный ресурс] / Ю.Д. Чистов, М.В. Краснов // Механизация строительства.- 2007.- № 5.- С. 16-18. URL: <http://ms.enjournal.net/article/5322>
89. Муртазаев, С.-А. Ю. Эффективные бетоны и растворы на основе техногенного сырья для ремонтно-строительных работ. Автореф. Дис. д.т.н. Специальность 05.23.05 / Сайд-Альви Юсупович Муртазаев. - Грозный, 2008. - 383 с.
90. Баженов, Ю.М. Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов : монография / Ю.М. Баженов, Л.А. Алимов, В.В. Воронин. - М.: МГСУ, 2013. - 204 с.
91. Шабанов, Д.В. Активация воды электрическими импульсными разрядами и её применение при затворении мелкозернистых бетонов / Д.В. Шабанов // Мат-лы междунар. науч.-технич. семинара в строительстве "Нетрадиционные технологии в строительстве". Ч. I, 25-28 мая 1999г. г. Томск.- С. 230-231
92. Волокитин, Г.Г. Свойства мелкозернистых бетонов при их затворении суспензиями, полученными при электроимпульсном дроблении горных пород / Г.Г. Волокитин, В.И. Курец, Д.В. Шабанов // Строительные материалы.- 2007.- № 7.- С. 16-17.

93. Волокитин, Г.Г. Свойства цементного камня, затворённого суспензией, отобранной после электроимпульсного дробления горных пород / Г.Г. Волокитин, В.И. Курец, Д.В. Шабанов // Вестник ТГАСУ.- 2007.- № 4.- С. 139-145.
94. Чан, Минь Дык Мелкозернистый бетон из экструдированных смесей с повышенными эксплуатационными свойствами. Автореф. дисс. на соискание ученой степени к.т.н. 05.23.05 / Минь Дык Чан. - Москва, 2009. - 36 с.
95. Сахаров, Г.П. Экструдированный мелкозернистый бетон / Г.П. Сахаров, Минь Дык Чан // Технологии бетонов.- 2009.- № 2 (31).- С. 24-25.
96. Кузьмина, В.П. Ультрадисперсные и механоактивированные материалы / В.П. Кузьмина // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал.- 2010.- № 4.- С. 88-95.
97. Лесовик, Р.В. Особенности производства ВНВ и бетона на его основе с использованием техногенного полиминерального песка / Р.В. Лесовик, А.М. Гридчин // Строительные материалы.- 2002.- № 1.- С. 36-37.
98. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. - М. : АСВ 2006. - 368 с.
99. Бабаев, Ш.Т. Особенности технологии и свойств бетонов на основе вяжущих низкой водопотребности / Ш.Т. Бабаев, Н.Ф. Башлыков, Ю.В. Сорокин. - // Промышленность сборного железобетона М.: ВНИИЭСМ, 1992. - 108 с.
100. Калашников, В.И. Современные представления об использовании тонкомолотых цементов и ВНВ в бетонах / В.И. Калашников, А.А. Борисов, Л.Г. Поляков, В.Ю. Крапчин, В.С. Горбунова // Строительные материалы.- 2000.- № 7.- С. 12-13.
101. Петрова, Л.В. Химия вяжущих строительных материалов : уч. пособ. - 3-е изд., испр. и доп. / Л.В. Петрова. - Ульяновск УлГТУ, 2009. - 64 с.
102. Летников, Ф.А. Активированная вода / Ф.А. Летников, Г.В. Кашеева, А.Ш. Минцис. - Новосибирск: Наука, 1976. - 83 с.
103. Волькенштейн, М. В. Трактат о лженауке / М. В. Волькенштейн // Химия и жизнь.- 1975.- Т. № 10.- С. 78.

104. Кудяков, А.И. Улучшение качества цементного камня путем многочастотной ультразвуковой активации воды затворения / А.И. Кудяков, А.Г. Петров, Г.Г. Петров, К.В. Иконникова // Вестник ТГАСУ.- 2012.- № 3.- С. 143-152.
105. Логанина, В.И. Повышение активности воды затворения цементных систем акустическим полем / В.И. Логанина, Г.А. Фокин, Н.Г. Вилкова, Я.А. Карасева // Строительные материалы.- 2008.- № 10.- С. 14-15.
106. Кулагин, В.А. Методы и средства технологической обработки многокомпонентных сред с использованием эффектов кавитации. Дис. ... д-ра техн. наук : 01.04.14, 01.02.05 / Владимир Алексеевич Кулагин. - Красноярск, 2004. - 406 с.
107. Пат. РФ № 2096336 С1 Способ подготовки воды для теплоэнергетики / В.А. Помазкин. - Патентообладатель(и) Помазкин В.А., Заявка: 96109116/25, 30.04.1996 Опубликовано: 20.11.1997. Бюл. № 35 -бс.
108. Пат. РФ № 2160242 С2 Способ комплексной активации воды затворения бетонной смеси / Д.А. Малинский, А.Г. Галкин. - Патентообладатель(и) Военный инженерно-технический университет, Заявка: 99101021/03, 18.01.1999 Опубликовано: 10.12.2000. Бюл. № 34 -5с.
109. Бахир, В.М. Электрохимическая активация / В.М. Бахир. - М.: ВНИИИ мед. техники, 1992. - 2 ч. - 657 с.
110. Электрообработка воды затворения для приготовления бетонной смеси / Современная технология производства бетонных работ в строительстве. Материалы краткосроч. Семинара, А.Ф. Юдина and А.И. Борец Под ред. Л. А. Полонского. - Ленинград: ЛДНТП, 6-7 сент. 1983. - 88 с. С.67-71 с.
111. Юдина, А.Ф. Влияние электрообработки воды затворения на свойства цементного камня / А.Ф. Юдина, О.М. Меркушев, О.В. Смирнов // ЖПХ.- 1986.- Т. LVIII, № 2.- С. 2730-2732.
112. Ерофеев, В.Т. Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения / В.Т. Ерофеев, Е.А. Митина, А.А. Матвиевский,

- А.К. Осипов, Д.В. Емельянов, П.В. Юдин // Строительные материалы.- 2007.- № 11.- С. 56-57.
113. Яшкичев, В.И. К вопросу о влиянии магнитного поля на реакционную способность воды / В.И. Яшкичев // Журнал неорганической химии.- 1980.- Т. 25, № вып. 2.- С. 327-331.
114. Классен, В.И. Омагничивание водных систем / В.И. Классен. - М.: Химия, 1982. - 296 с.
115. Королев, К.М. Магнитная обработка воды в технологии бетона / К.М. Королев, В.М. Медведев // Бетон и железобетон - 1971.- № 8.- С. 44-45.
116. Сизов, В.П. Снова об омагниченной воде затворения бетона / В.П. Сизов, К.М. Королев, В.Н. Кузин // Бетон и железобетон.- 1994.- № 11.- С. 25-27.
117. Помазкин, В.А Магнитно-активированная вода в строительных технологиях / В.А. Помазкин, А.А. Макаева // Вестник ОГУ.- 2000.- № 1.- С. 109–114.
118. Сафронов, В.Н. Цикловая магнитная активация жидких сред затворения с нарушенной структурой различного химического состава / В.Н. Сафронов, С.А. Кугаевская, Е.В. Румянцева // Вестник ТГАСУ.- 2012.- № 3.- С. 133-142.
119. Горленко, Н.П. Кинетический анализ процессов структурообразования в активированной системе «цемент-вода» / Н.П. Горленко, Е.Б. Чернов, Ю.С. Саркисов, Н.Г. Давыдова // Вестник ТГАСУ.- 2010.- № 2.- С. 147-153.
120. Шелохвостов, В.П. Методы и средства контроля конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты / В.П. Шелохвостов, В.Н. Чернышов // Вестник Тамбовского государственного технического университета.- 2007.- Т. 13, № 21 препринт.- С. 60.
121. Чистов, Ю. Нанотехнологии - большие возможности для производства материалов с новыми высококачественными свойствами / Ю. Чистов, А. Тарасов // Строительная газета.- от 18 мая 2007 года.- Т. № 20.- С.
122. Чернышов, Е.М. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Д.Н. Коротких, А.И. Макеев, Н.Д. Потамошнева, Г.С. Славчева // Строительные материалы.- 2008.- № 2.- С. 32-37.

123. Артамонова, О.В. Нанотехнологии в задачах синтеза структур композиционных керамических материалов / О.В. Артамонова // Вестник БГТУ им. Б.Г. Шухова. Материалы международной научно-практической конференции «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии».- 2005.- № 9.- С. 11-14.
124. Славчева, Г.С. К учету факторов изменения эксплуатационного влажностного состояния современных высокопрочных бетонов при определении их расчетных характеристик / Г.С. Славчева, Е.М. Чернышов // Современное промышленное и гражданское строительство.- 2011.- Т. 7, № 3.- С. 115-124.
125. Елецкий, А.Н. Эндоздральные структуры / А.Н. Елецкий // Успехи физических наук.- 2000.- Т. 170, № 2.- С. 113-142.
126. Пат. 2233254 Российская Федерация, МПК 7 C04B28/02, C04B111 Композиция для получения строительных материалов / В.А. Заренков, И.Д. Захаров, Ю.В. Добрица. - заявители и патентообладатели: ЗАО "Астрин-Холдинг". Науч.-исслед. центр 26 Центрального науч.-исслед. ин-та Министерства обороны РФ, заявл. 26.10.2000 № 2000127644/03 опубл. 27.07.2004. Бюл. № 24 -4с.
127. Middendorf, V. Nanoscience and nanotechnology in cementitious materials / V. Middendorf, N.B. Singh // Cement international.- 2006.- № 4 - С. 80-86.
128. Соколов, В.И. Фуллереновые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства / В.И. Соколов, И.В. Станкевич // Успехи химии.- 1993.- Т. 62 №5.- С. 455-473.
129. Пухаренко, Ю.В. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.Д. Староверов // Инженерно-строительный журнал.- 2009.- № 1.- С. 40-45.
130. Модифицирование строительных материалов наноуглеродными трубками, фуллеренами Модифицирование строительных материалов наноуглеродными трубками, фуллеренами / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Береговой // Строительные материалы.- 2006.- Т. № 8.- С. 2-7.

131. Волошин, Е.А. Цементный пенобетон с нанодобавками синтетических цеолитов / Е.А. Волошин, А.С. Королев, Э.Ш. Хакимова // Технологии бетонов.- 2009.- Т. № 1.- С. 12 - 16.
132. Пат. 2385302 Россия, МКИ С04В24/24. Комплексная добавка и способ ее получения / Н.П. Лукутцова, С.А. Ахременко, Е.Л. Королева, Матвеева Е.Г. - Патентообладатель Брян. гос. инж.-технол. академия, заявлено 11.09.2008; опубл. 27.03.2010, Бюл. № 24. - 6 с.
133. В.В. Бабков, В.К. Мохов, С.М. Капитонов, П.Г. Комохов, Структурообразование и разрушение цементных бетонов //В кн. Десятые академические чтения РААСН. Уфа, 2002. С. 8-10. -376 с. .
134. Комохов, П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита, структура системы и пути ее реализации / П.Г. Комохов // Строительные материалы.- 2006.- № 8(приложение).- С. 14-15.
135. Чернышов, Е.М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века.- 2008.- № 5.- С. 30-32.
136. Баженов, Ю.М. Активация вяжущих композиций в роторно-пульсационных аппаратах / Ю.М. Баженов, В.В. Плотников. - Брянск: БГИТА, 2001. - 336 с.
137. Плотников, В.В. Интенсивная ресурсосберегающая технология монолитного бетона / В.В. Плотников. - Брянск: Грани, 1997. - 112 с.
138. Яковлев, Г.И. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, Я. Керене, И.С. Полянских, И.А. Пудов, Д.Р. Хадеев, С.А. Сеньков // Мат-лы VI Междунар. конф. Нанотехнологии в строительстве. 22-24 марта 2014. Каир.- 105 с.
139. Корнеев, В.И. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. - Л.: Стройиздат, , 1991. - 175 с.

140. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. - М.: ИКЦ Академкнига 2004. - 208 с.
141. Федосов, С.В. Свойства цементных композитов на механоактивированном растворе силиката натрия / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина, В.А. Падохин, А.В. Базанов // Вестник МГСУ.- 2012.- № 1.- С. 57-62.
142. Федосов, С.В. Исследование влияния механоактивации водного раствора жидкого стекла на свойства цементных композитов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина, В.А. Падохин, А.В. Базанов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.- 2012.- № 1.- С. 18-21.
143. Федосов, С.В. Влияние механоактивации раствора жидкого стекла на реологию цементного теста и водопоглощение цементного камня / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина, В.А. Падохин // Мат-лы XVIII Междунар. науч.-техн. конф. Информационная среда вуза. 2011. Иваново : ИГАСУ.- С. 177-183
144. Сватовская, Л.Б. Активированное твердение цементов / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. - Л.: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1983. - 160 с.
145. Матвиенко, В.А. Электрические явления и активационные воздействия в технологии бетона / В.А. Матвиенко, С.М. Толчин. - Макеевка: ОМС ДГАСА, 1998. - 154 с.
146. Руденко, Н.Н. Тяжелые бетоны с высокими эксплуатационными свойствами / Н.Н. Руденко. - Днепропетровск: Арт-Пресс, 1999. - 260 с.
147. Пунагин, В.В. Свойства и технология бетона для высотного монолитного строительства / В.В. Пунагин // Композиційні матеріали для будівництва. - Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури.- 2009.- № 1(78).- С. 122-127.
148. Пунагин, В.В. Тяжелые бетоны для высотного строительства / В.В. Пунагин // Містобудування та територіальне планування - Науково-технічний збірник КНУБА.- 2010.- Вип. №. 37, № 37.- С. 433-438.

149. Богатырев, А.Е. Активирование веществ и его технологические применения / А.Е. Богатырев, Л.И. Шушунова, Г.М. Цыганов. - Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы М. : ЦНИИ "Электроника", 1984. - 48 с.
150. Некрасов, Б. В. Основы общей химии. Изд. третье / Б.В. Некрасов. - Vol. 1. М.: Химия, 1973. - 656 с.
151. Скрипов, В.П. Концепция метастабильности и фазовые переходы Химия и компьютерное моделирование / В.П. Скрипов // Бутлеровские сообщения.- 2002.- № 10 - С. 23-28.
152. Эфрос, А.Л. Физика и геометрия беспорядка / А.Л. Эфрос. - М.: Наука, 1982. - 260 с.
153. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии.- 2006.- Т. 75, № 3.- С. 202-216.
154. Бутягин, П.Ю. Об инициировании химических реакций при разрушении твердых тел / П.Ю. Бутягин, А.В. Быстриков // Мат-лы. V Всесоюзн. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Октябрь 1977. Таллин.- С. 63—78
155. Хинт, И.А. Основы производства силикальцитных изделий / И.А. Хинт. - Л. : Стройиздат, 1962. - 600 с.
156. Ахматов, А.С. Молекулярная физика граничного трения / А.С. Ахматов. - М.: Физматгиз, 1963. - 472 с.
157. Мейер, К. Физико-химическая кристаллография (пер. с немецкого) / К. Мейер. - М.: Металлургия, 1972. - 480 с.
158. Смоликов, А. А. К проблеме технологии композиционных бетонов специального назначения / А. А. Смоликов // Десятые академические чтения РААСН.- 2006.- № С. 366-367.
159. Комохов, П.Г. Механико-энергетические аспекты процессов гидратации, твердения и долговечности цементного камня / П.Г. Комохов // Цемент.- 1987.- № 2.- С. 20—22.
160. Прокопец, В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ / В.С. Прокопец // Строительные материалы.- 2003.- № 9.- С. 28-30.

161. Urakaev, F.K. Correlation between the yield of volatile products and the characteristics of the propagation of cracks in crystals / F.K. Urakaev, V.V. Boldyrev // Russian Journal of Physical Chemistry.- 2000.- V. 74, N 8.- P. 1339-1344.
162. Сулименко, Л.М. Влияние механоактивации на технологические свойства портландцементных сырьевых смесей / Л.М. Сулименко, Ш.Н. Майснер // Изв. вузов. Химия и химическая технология.- 1986.- № 1(29).- С. 80-84.
163. Блиничев, В.Н. Исследование процесса измельчения глинозема в вибровращательной мельнице / В.Н. Блиничев, А.В. Богородский, А.В. Ветюгов, В.С. Фролов // Огнеупоры и техническая керамика.- 2014.- № 3.- С. 41-43.
164. Уракаев, Ф.Х. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов / Ф.Х. Уракаев, В.В. Болдырев // Неорганические материалы.- 1999.- Т. 35, № 2.- С. 248-256.
165. Болдырев, В.В. Исследование термического разложения галогенатов аммония / В.В. Болдырев, Т. Баншаги, О.П. Коробейничев, Ю.П. Савинцев, Т.В. Мулина, Ю.Я. Карпенко, Шоймоши Ф. // Кинетика и катализ.- 1972.- Т. 13, № 1.- С. 80-85.
166. Pavlukhin, Yu.T. Mechanism of mechanical activation of some ferrite-spinels / Yu.T. Pavlukhin, Ya.Ya. Medikov, V.V. Boldyrev // Reactivity of Solids: proceedings of the 10-th International Symposium on the Reactivity of Solids. 1985. Amsterdam et al.(Dijon, Aug. 27-31, 1984). Elsevier Scientific Publ.- P. 783-787
167. Маргулис, М.А. Превращение под действием звука / М.А. Маргулис // Химия и жизнь - 1981.- № 12.- С. 58.
168. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. - Л. : Гидрометеиздат, 1975. - 279 с.
169. Pople, J. A. Proc. R. Soc. Ser. A 205 / J. A. Pople. -. London, 1951. - 163 с.
170. Крестов, Г.А. Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов / Г.А. Крестов. - М.: Атомиздат 1972. - 263 с.
171. / V. Bierrum // Dan. Mat. Fys. Medd.- 1951.- V. Bd. 27, N 1.- P. 1.

172. Лебедев, Н.Г. Устойчивые геометрические конфигурации основного и возбужденных состояний димеров воды / Н.Г. Лебедев // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 1, Мат. Физ.- 2011.- № 1 (14) - С. 113-120.
173. Зацепина, Н.Г. Физические свойства и структура и свойства воды - 2-ое изд. перераб. / Н.Г. Зацепина. - М. : Изд. МГУ, 1987. - 170 с.
174. Sarkisov, G.N. The thermodynamics and structure of liquid water. The Monte Carlo method / G.N. Sarkisov, V.G. Dashevsky, G.G. Malenkov // Mol. Phys.- 1974.- V. 27, N 5.- P. 1249-1269.
175. Schulte, J. Wasser-Cluster - Struktur und Information / J. Schulte // Acta Medica Empirica.- 1990.- V. 39, N 7.- P. 418-423.
176. Бернал, Дж. В кн.: Рост кристаллов / Дж. Бернал // М.: Наука.- 1965.- Т. V, № 149-162.
177. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water / G. Nemethy, H. A. Scheraga // J. Chem. Phys.- 1962.- 36, № 3.- С. 382-400.
178. Pauling, L. The water model / L. Pauling // Hydrogen Bonding: Papers Presented. Symp. 1957. Ljubljana, Slovenia: New York: Pergamon Press, 1959.
179. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 182 с.
180. Волошин, В.П. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах / В.П. Волошин, Е.А. Желиговская, Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин, Д.Л. Тытик // Российский Химический Журнал.- 2001.- Т. XLV, № 3.- С. 31-37.
181. Волошин, В.П. Выявление коллективных эффектов в компьютерных моделях воды / В.П. Волошин, Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин // Журнал структурной химии.- 2007.- Т. 48, № 6.- С. 1133-1138.
182. Тытик, Д.Л. Молекулярные процессы в водном кластере / Д.Л. Тытик // Журнал структурной химии.- 2007.- Т. 48, № 5.- С. 921-925.

183. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 179 с.
184. Bellissent-Funel, M.-C. Is there a liquid-liquid phase transition in supercooled water? / M.-C. Bellissent-Funel // *Europhys. Lett* - 1998.- V. 42, N P. 161-166.
185. Смирнов, А.Н. Супранадмолекулярные комплексы воды [Электронный ресурс] / А.Н. Смирнов, В.Б. Лапшин, А.В. Балышев, И.М. Лебедев, А.В. Сыроешкин // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ» - 2004.- № С. 413-421. URL: <http://worldofwater.ru/wp-content/uploads/2015/03/31.pdf>.
186. Бульенков, Н.А. Самоорганизующиеся триплетные структуры идеальных фракталов связанной воды с симметрией D₃ и T / Н.А. Бульенков // *Кристаллография*.- 1990.- Т. 35, № 1.- С. 147-154.
187. Зенин, С.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды / С.В. Зенин, Б.В. Тяглов // *ЖФХ*.- 1994.- Т. 68, № 4.- С. 636-641.
188. Зенин, С.В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса / С.В. Зенин // *ДАН*.- 1993.- № 332(3).- С. 328-329.
189. Bonveniste, J. Human basophil degranulation triggered by very dilute antiserum against IgE / J. Bonveniste, Et Al. // *Nature*.- 1988.- V. 333, N June 30.- P. 816-818.
190. Родникова, Н.М. О пространственной сетке водородных связей в жидкостях и растворах / Н.М. Родникова, Н.А. Чумаевский // *Журнал структурной химии*.- 2006.- Т. 47, № (приложение).- С. 154-161.
191. Наберухин, Ю.И. Структурные модели жидкости / Ю.И. Наберухин. - М.: Наука, 1981. - 185 с.
192. Наберухин, Ю.И. Пространственная локализация и динамика молекул воды с хорошим тетраэдрическим окружением / Ю.И. Наберухин, В.А. Лучников, Г.Г. Маленков, Е.А. Желиговская // *Журнал структурной химии*.- 1997.- Т. 38, № 4.- С. 713-722.
193. Дьяконова, Л.П. Моделирование структуры жидкой воды методом Монте-Карло / Л.П. Дьяконова, Г.Г. Маленков // *Журнал структурной химии*.- 1979.- Т. 20, № 854-861.

194. Маленков, Г.Г. Структура и динамика жидкой воды / Г.Г. Маленков // Журнал структурной химии.- 2006.- Т. 47(приложение), № 5- С.35.
195. Лященко, А.К. Комплементарная организация структуры воды / А.К. Лященко, В.С. Дуняшев // Журнал структурной химии.- 2003.- Т. 44, № 5.- С. 906-915.
196. Лященко, А.К. Пространственная структура воды во всей области ближнего порядка / А.К. Лященко, Л.В. Дуняшев, Дуняшев В.С. // Журнал структурной химии - 2006.- Т. 47 (приложение), № 2. С. 36-53.
197. Бушуев, Ю.Г. Структурные свойства жидкой воды / Ю.Г. Бушуев, С.В. Давлетбаева, В.П. Королев // Изв. АН. Серия химическая.- 1999.- Т. № 5.- С. 841-851.
198. Яшкичев, В.И. Вода, движение молекул, структура, межфазные процессы и отклик на внешнее воздействие / В.И. Яшкичев. - М.: Агар, 1996. - 87 с.
199. Яшкичев, В.И. Трансляционное движение и состояние молекул воды в воде / В.И. Яшкичев // Журнал неорганической химии.- 1979.- Т. 24, № 275-281.
200. Смирнов, А.Н. Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды / А.Н. Смирнов, В.Б. Лапшин, А.В. Балышев, И.М. Лебедев, В.В. Гончарук, А.В. Сыроешкин // Химия и технология воды.- 2005.- № 2.- С. 111-137.
201. Фесенко, Е.Е. О необычных свойствах воды в тонком слое / Е.Е. Фесенко, Е.Л. Терпугов // Биофизика.- 1999.- Т. 44, № Вып. 1.- С. 5-9.
202. Колмогоров, А.Н. О дроблении капель в турбулентном потоке / А.Н. Колмогоров // ДАН СССР.- 1949.- Т. LXVI, № 5.- С. 325-328.
203. Лапшин, В.Б. Давление пара над заряженной каплей / В.Б. Лапшин, М.Ю. Яблоков, А.А. Палей // Журнал физической химии - 2002.- Т. 76 №10.- С. 1901-1903.
204. Сыроешкин, А.В. Вода как гетерогенная структура [Электронный ресурс] / А.В. Сыроешкин, А.Н. Смирнов, В.В. Гончарук, Е.В. Успенская, Г.М. Николаев, П.И. Попов, Т.В. Кармазина, А.О. Самсоны-Тодоров, В.Б. Лапшин // Электронный журнал «Исследовано в России».- 2006.- № С. 843 - 854. URL: <http://sci-journal.ru/articles/2006/088.pdf/>

205. Roy, Rustum The Structure Of Liquid Water; Novel Insights From Materials Research; Potential Rellevance To Homeopathy / Rustum Roy, W.A. Tiller, Iris Bell, M.R. Hoover // Materials Research Innovations.- December 2005.- V. 9, N 4.- P. 577–608.
206. Глушков, СМ. Спектры КР при фазовом переходе вода - лед и лазерная диагностика гетерофазных водных систем / См. Глушков, И.М. Панчишин, В.В. Фадеев // Квант, электроника.- 1989.- Т. 16, № 4.- С. 843-852.
207. Смирнов, А.Н. Структура воды. Эмулоны / А.Н. Смирнов // Инж. физика.- 2012.- № 7.- С. 10-22.
208. Танганов, Б.Б. Поведение растворенного вещества в растворителях различной природы / Б.Б. Танганов // Современные наукоемкие технологии.- 2010.- № 10.- С. 208-211.
209. Крестов, Г.А. Термодинамика процессов в растворах / Г.А. Крестов. - Л.: Химия, 1984. - 272 с.
210. Наберухин, Ю.И. Континуальная концепция строения воды и водных растворов неэлектролитов / Юрий Исаевич Наберухин. -. Дисс. д.х.н. Специальность 02.00.04 Новосибирск, 1984. - 292 с.
211. Наберухин, Ю.И. Загадки воды / Ю.И. Наберухин // Соросовский образовательный журнал.- 1996.- № 5.- С. 41-48.
212. Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов. - Л.: Химия, 1973. - 303 с.
213. Крестов, Г.А. Термодинамическая характеристика связанных с гидратацией ионов структурных изменений воды при различных температурах / Г.А. Крестов, В.К. Абросимов // Журнал структурной химии.- 1964.- Т. 4, № 4.- С. 510-515.
214. Логинова, Д.В. Гидрофобная и гидрофильная гидратация в водных растворах электролитов по данным СВЧ-диэлектрической спектроскопии / Дарья Викторовна Логинова. -. Автореферат дисс. канд. хим. наук. Специальность 02.00.04 Москва, 2007. - 24 с.

215. Засыпкин, С.А. Структурное и динамическое исследование водных кластеров Na и K / С.А. Засыпкин, М.Н. Родникова, Г.Г. Маленков // Журнал структурной химии.- 1993.- Т. 34, № 2.- С. 96 - 104.
216. Самойлов, О.Я. Water and Aqueous Solutions / О.Я. Самойлов. -. ed. R.A. Horne N.Y.-L. : Wileyinterscience, 1972. - P. 597 с.
217. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский. - М. : Высшая школа, 1980. - 328 с.
218. Абросимов, В.К. Полная термодинамическая характеристика структурных изменений воды при гидратации ионов / В.К. Абросимов // Журнал структурной химии.- 1973.- Т. 14, № 2.- С. 211 -215.
219. Modern Aspects of Electrochemistry / Под ред. Ed. By J.O.M. Bockris and B.E. Conway. - N. Y.: Plenum Press. V. 12, 1977. - 204 p.
220. Лилич, Л. С. Некоторые аспекты современного представления о растворах электролитов / Л. С. Лилич. - Л. : Изд-во ЛГУ, 1967. - 29 с.
221. / J. Bernal, R. Fowler // J. Chem. Phys.- 1933.- V. 1 N - P. 515.
222. Копелиович, А.В. О структурном давлении водных растворов электролитов / А.В. Копелиович // Журнал структурной химии.- 1961.- Т. 2, № 3.- С. 279-281.
223. Неволлина, Н.А. Зависимость ближней гидратации катионов Na^+ , K^+ в водных растворах от давления / Н.А. Неволлина, О.Я Самойлов, А.Л. Сейфер // Журнал структурной химии.- 1969.- Т. 10 №2.- С. 203-207.
224. Опарин, Р.Д. Взаимосвязь структурного состояния воды и характера гидратации ионов в концентрированных водных растворах 1:1 электролитов в экстремальных условиях / Р.Д. Опарин, М.В. Федотова, В.Н. Тростин // Журнал структурной химии.- 2002.- Т. 43, № 3.- С. 504-510.
225. Скрипов, В.П. Структура простых жидкостей / В.П. Скрипов, А.Е. Галашев // Успехи химии.- 1983.- Т. 52, № 2.- С. 177-205.
226. Додарбеков, А.Ш. Молекулярная теория структурной релаксации и вязкоупругие свойства растворов электролитов / Амирбек Шарифбекович Додарбеков. -. дисс. канд.физ.-мат.наук. Специальность 01.04.14 Душанбе, 2004. - 115 с.

227. Памфилов, А.В. Электропроводность водных растворов электролитов в зависимости от температуры и ее связь со структурой воды / А.В. Памфилов, О.М. Долгая // Журнал физической химии.- 1963.- Т. 37, № 8.- С. 1800-1804.
228. Валяшко, В.М. О максимуме на изотермах удельной электропроводности в системах вода электролит / В.М. Валяшко, А.А. Иванов // Журнал неорганической химии.- 1979.- Т. 24, № 10.- С. 2752 - 2759.
229. Староверов, В.Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня / В.Д. Староверов. -. Автореф. Дис. К.т.н. Специальность 05.23.05 Санкт-Петербург, 2009. - 17 с.
230. Кузнецова, С.Ю. Магнитные свойства воды [Электронный ресурс] / С.Ю. Кузнецова // Успехи современного естествознания.- 2010.- № 10.- С. 49-51. URL: www.rae.ru/use/?section=content&op=show_article&article_id=7785577 (дата обращения: 03.10.2011).
231. Vinogradova, O.I. Forces between polystyrene surfaces in water-electrolyte solutions: Long-range attraction of two types? / O.I. Vinogradova, G.E. Yakubov, H.-J. Butt // Journal of Chemical Physics.- 2001.- V. 114, N 18, 8 May.- P. 8124-8131.
232. Улазовский, В.А. Влияние омагниченной воды затворения на процессы кристаллизационного твердения цементного камня / В.А. Улазовский, С.А. Ананьина. - Волгоград: Волгоградский ин-т инженеров городского хозяйства, 1970. - 114 с.
233. Караваева, А.П. Некоторые свойства омагниченной глубокообессоленной воды / А.П. Караваева, И.К. Маршаков, А.А. Жидконожкина // Теория и практика сорбционных процессов. 1976. Воронеж: Вып. 11.- С. 78 - 83
234. Гапочка, Л.Д. Воздействие электромагнитного излучения КВЧ- и СВЧ-диапазонов на жидкую воду / Л.Д. Гапочка, М.Д. Гапочка, А.Ф. Королев, А.И. Костиенко, А.П. Сухоруков, И.В. Тимошкин // Вестник МГУ. Сер. Физ. астрон.- 1994.- Т. 35, № 4.- С. 71-76.
235. Миненко, В.И. Магнитная обработка воды / В.И. Миненко, С.М. Петров, М.Н. Миц. - Харьков Харьковское книжное изд-во, 1962. - 40 с.

236. Бессонова, А.П. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики / А.П. Бессонова, И.Е. Стась // Ползуновский Вестник.- 2008.- № 3.- С. 305-309.
237. Киселев, В.Ф. О влиянии слабых магнитных полей и СВЧ-излучения на некоторые диэлектрические и оптические свойства воды и водных растворов / В.Ф. Киселев, А.М. Салецкий, Л.П. Семихина // Теоретическая и экспериментальная химия.- 1988.- Т. 3, № 2.- С. 330-334.
238. Букатый, В.И. Измерение физико-химических характеристик воды при различных физических воздействиях с учетом переходных процессов / В.И. Букатый, П.И. Нестерюк // Ползуновский вестник.- 2010 - Т. Раздел II. Измерения в естественных науках и технике, № 2 - С. 60-64.
239. Карасева, Я.А. Повышение эффективности цементных дисперсных систем водой в метастабильном состоянии Автореф. дисс....канд. техн. наук Спец. 05.23.05 / Яна Анатольевна Карасева. - Пенза, 2008. - 20 с.
240. Стась, И.Е. Кинетические закономерности электрохимических процессов в высокочастотном магнитном поле / И.Е. Стась, А.П. Бессонова // Вестник Томского госуд. ун-та - 2006.- № 62.- С. 33-42.
241. Домрачев, Г.А. Роль нейтральных дефектов в структурной химии жидкой воды / Г.А. Домрачев, Д.А. Селивановский, Е.Г. Домрачева, Л.Г. Домрачева, А.И. Лазарев, П.А. Стунжас, С.Ф. Шишканов, Вакс В.Л. // Журнал структурной химии.- 2004.- Т. 45, № 4.- С. 670 - 677.
242. Богородский, В.В. Радиотепловое излучение земных покровов. / В.В. Богородский, А.И. Козлов, Л.Т. Тучков. - Л.: Гидрометеиздат, 1977. - 50 с.
243. Антонченко В.Я. Основы физики воды / Антонченко В.Я., А.С. Давыдов, В.С. Ильин. - Отв. ред. Бродин М.С. ed Киев: Наукова думка 1991. - 672 с.
244. Горленко, Н.П. Низкоэнергетическая активация цементных и оксидных вяжущих систем электрическими и магнитными полями Спец. 05.17.11 Автореф. дисс... докт. техн. наук / Н.П. Горленко. - Томск 2007. - 32 с.
245. Классен, В.И. Вода и магнит / В.И. Классен. - М.: Наука, 1973. - 112 с.

246. Миненко, В.И. Магнитная обработка водно-дисперсионных систем / В.И. Миненко. - Киев: Техніка 1970. - 168 с.
247. Kronenberg, K. Experimental evidence for the effects of magnetic fields on moving water / K. Kronenberg // IEEE Transactions on Magnetics (Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.- 1985.- V. 21, N 5.- P. 2059-2061.
248. Холмогоров, В.Е Проявление в ИК спектре поглощения и длинноволновом излучении метастабильных состояний ассоциатов воды, индуцированных слабым низкочастотным магнитным полем / В.Е. Холмогоров, А.И. Халоимов, Н.П. Лехтлаан-Тыниссон // Оптический журнал.- 2005.- Т. 72, № 11.- С. 18-21.
249. Мосин, О В. Аппараты магнитной обработки воды [Электронный ресурс] / О В. Мосин // - 2010.-URL: http://www.aqua-therm.ru/articles/articles_266.htm Дата обращения 10.04.2015.
250. Liu, K. Characterization of a cage form of the water hexamer / K. Liu, M.G. Bown, C. Carter, R.J. Saykally, J.K. Gregory, D.C. Clary // Nature.- 1996.- V. 381, N - P. 501-503.
251. Liu, K. Water Clusters / K. Liu, J.D. Cruzan, R.J. Saykally // Science.- 1996.- V. 271, N - P. 929-933.
252. Фокин, Г.А. Исследование влияние вихрединамического поля на свойства воды затворения и гипсового теста / Г.А. Фокин, О.В. Фолимагина // Изв. вузов. Строительство.- 2011.- № 4.- С. 27-35.
253. Морозова, И.В. Влияние электрофизического воздействия на вращательные спектры паров молекул воды / И.В. Морозова, В.И. Морозов // Електроніка та системи управління.- 2010.- № 3(25).- С. .5-9.
254. Федосов, С.В. Исследование влияния механомагнитной активации железосодержащих добавок с водой затворения на свойства цементного теста и цементного камня / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин // Известие ВУЗов. Серия Химия и химическая технология.- 2010.- Т. 53, № Вып. № 1.- С. 116-117.
255. Горленко, Н.П. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем / Н.П. Горленко, Ю.С.. Саркисов. - Томск: Издательство ТГАСУ, 2011. - 264 с.

256. Лесовик, Р.В. Активация мелкозернистого бетона на железосодержащих техногенных песках магнитным полем / Р.В. Лесовик, М.С. Агеева, Н.В. Чернышева // Науч.-теор. журн. Вестник БГТУ им. Шухова.- 2011.- № 1.- С. 24-28.
257. Мананков, А.В. Физико-химические основы наноструктурной минералогии в получении современных материалов / А.В. Мананков // Вестник ТГАСУ.- 2012.- № 2.- С. 121-137.
258. Зенин, С.В. Экспериментальное доказательство наличия фракций воды / С.В. Зенин, Б.М. Полануер, Б.В. Тяглов // Ж. Гомеопатическая медицина и акупунктура.- 1997.- № 2.- С. 42-46.
259. Зенин, С.В. Структурно-информационные представления о состоянии водной среды / С.В. Зенин // Вестник Российской Академии естественных наук.- 2010.- № 3.- С. 56-65.
260. Зенин, С.В. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем / Дис. д-ра биол. наук Специальность 05.26.02 / Станислав Валентинович Зенин. - М.: РГБ, 2005. - 211 с.
261. Саркисов, Ю.С. Низкоэнергетическая активация процессов гидратации и структурообразования в цементных системах / Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, Т.В. Лапова, А.Н. Павлова // Изв. вузов. Строительство.- 2008.- № 3.- С. 42-46.
262. Цыганок, Ю.И. Модифицирование свойств воды и водных растворов электромагнитными полями и излучениями / Ю.И. Цыганок, А.Н. Еремина, Н.П. Горленко, Т.М. Левдикова, В.К. Головлева // Тез. докл. научно-техн. конф. Архитектура и строительство. 1999. Томск: ТГАСУ.- С. 46 – 47
263. Левдикова, Т.Л. Кодированное структурообразование / Т.Л. Левдикова, Ю.И. Цыганок, Г.Е. Дунаевский, Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов // Изв. вузов. Строительство.- 2003.- № 11.- С. 51-55.
264. Гаркави, М.С. Управление структурными превращениями твердеющих вяжущих систем. Дисс... докт. техн. наук. Спец. 05.23.05 / Михаил Саулович Гаркави. - Москва 1998. - 242 с.
265. Гаркави, М.С. Активация структурообразования при твердении вяжущих веществ / М.С. Гаркави, Л.А. Фетисова, Л.В. Шумова, А.В. Артамонов, Е.А.

- Ашуркова, Е.Е. Бундина // Десятые академические чтения РААСН.- 2006.- С. 144-145.
266. Горленко, Н. П. Активирующее воздействие магнитного поля на процессы структурообразования дисперсных систем / Н. П. Горленко, Е. А. Кулинич, Н. В. Алесина, Ю. С. Саркисов // Вестник ТГАСУ.- 2001.- № 1.- С. 5-8.
267. Помазкин, В.А. Использование физической активации воды затворения / В.А. Помазкин, А.А. Макаева // Изв. Вузов. Серия Строительство.- 2004.- № 3.- С. 31-33.
268. Помазкин, В.А. Физическая активация воды затворения бетонных смесей / В.А. Помазкин, Макаева А.А. // Строительные материалы.- 2003.- № 2 (приложение).- С. 14-16.
269. / Е.Ф. Тебенихин, Б.Т. Гусева // Электрические станции.- 1968.- № 8.- С. 19-52 (цитируется по Классен В.И. Омагничивание водных систем, с.61).
270. Пат. РФ № 2242433 С1 Устройство для магнитной обработки жидкости / Д.И. Кибирев, С.Е. Китанов, А.В. Куневич, Н.П. Куприков, Г.И. Никифоров, А.В. Подольский. - Патентообладатель(и) Закрытое акционерное общество «Научно-производственная фирма ЮПИТЕР» (RU), Закрытое акционерное общество «Северо-Западная Лаборатория», Заявка: 2003112893/15, 30.04.2003 Опубликовано: 20.12.2004. Бюл. № 35. - 7 с.
271. Пат. РФ № 2136603 С1 Способ магнитной активации и деионизации воды / В.Г. Суханов. - Патентообладатель(и) Суханов В.Г., Заявка 22.04.1999 Опубликовано 10.09.1999. Бюл. № 25. - 6 с.
272. Заявка на изобретение № 2008142633 А Способ бесконтактной активации жидкости / А.В. Аникиев. -, Дата публикации: 10.05.2010. - с.
273. Пат. РФ № 2253488 С1 Способ обработки жидкости / В.Н. Зятиков. - Патентообладатель(и) Зятиков В.Н., подача заявки 17.12.2003 Опубликовано 10.06.2005. Бюл. № 19. - 5 с.
274. Гак, Е.З. Гидродинамические эффекты в водных средах в электрических и магнитных полях / Е.З. Гак // Инженерно-физический журнал.- 1982.- Т. XLIII, № 1.- С. 140 - 153.

275. Санкин, Г.Н. Инерционность изменения электропроводности воды в слабых постоянных магнитных полях / Г.Н. Санкин, В.С. Тесленко // Журнал технической физики.- 2000.- Т. 70, № В. 3.- С. 64 - 65.
276. Экспериментальные исследования ультразвуковой кавитации / Мощные ультразвуковые поля Под ред. Л.Д. Розенберга. - М.: Наука, 1968. - 168 – 220 с.
277. Маргулис, М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях): Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / М.А. Маргулис. - М.: Высш. шк. , 1984. - 272 с.
278. Промтов, М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика / М.А. Промтов. - М.: Машиностроение-1, 2001. - 260 с.
279. Кавитационная область / Мощные ультразвуковые поля Под ред. Л.Д. Розенберга. - М.: Наука, 1968. - 221 – 266 с.
280. Новицкий, Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах / Б.Г. Новицкий. - М.: Химия, 1983. - 192 с.
281. Экспериментальные исследования ультразвуковой кавитации / Мощные ультразвуковые поля Под ред. Л.Д. Розенберга. - М.: Наука 1968. - 168 - 220 с.
282. Долинский, А.А. Наномасштабные эффекты при дискретно-импульсной трансформации энергии / А.А. Долинский, Б.И. Басок // Инженерно-физический журнал.- 2005.- Т. 78, № 1.- С. 15-22.
283. Долинский, А.А. Использование принципа дискретно-импульсного ввода энергии для создания эффективных энергосберегающих технологий/ / А.А. Долинский // Инженерно-физический журнал.- 1996.- Т. 18, № 4.- С. 35-43.
284. Долинский, А.А. Тепломассообмен и гидродинамика в парожидкостных дисперсных средах. Теплофизические основы дискретно-импульсного ввода энергии / А.А. Долинский, Г.К. Иваницкий. -. НАН Украины и ун-т технической теплофизики К.: Наук. думка, 2008. - 381 с.
285. Долинский, А.А. Принципы разработки новых энергосберегающих технологий и оборудования на основе методов дискретно-импульсного ввода энергии / А.А. Долинский, Г.К. Иваницкий // Промышленная теплотехника.- 1997.- Т. 19, № 4-5.- С. 13-25.

286. Пат. РФ № 2361848 С2 Способ приготовления бетонной смеси / Ю.Н. Щедрин, В.Ю. Щедрин, С.М. Васильев. - Патентообладатель(и) Щедрин Ю.Н., Щедрин В.Ю., Васильев С.М., Заявка: 2007135409/03, 24.09.2007 Опубликовано: 20.07.2009 Бюл №20. - 5 с.
287. Пат. РФ № 2380344 С2 Способ приготовления и укладки строительных растворов / В.И. Логанина, Г.А. Фокин, Н.Г. Вилкова, Я.А. Карасева. - Патентообладатель(и) ГОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» Заявка: 2008108552/03, 04.03.2008 Дата публикации заявки: 27.01.2010 Бюл. №25. - 6 с.
288. Червяков, В.М. Гидравлические и кавитационные явления в роторных аппаратах : монография / В.М. Червяков, В.Ф. Юдаев. - М.: Машиностроение-1, 2007. - 128 с.
289. Балабышко, А.М. Роторные аппараты с модуляцией потока и их применение в промышленности / А.М. Балабышко, В.Ф. Юдаев. - М. : Недра 1992. - 176 с.
290. Балабышко, А.М. Гидромеханическое диспергирование / А.М. Балабышко, А.И. Зимин, В.П. Ружицкий. - М.: Наука, 1998. - 331 с.
291. Пат РФ № 2139140 С1 Диспергатор / Е.Г. Порсев. - Патентообладатель(и) Сибирский научно-исследовательский институт механизации и электрификации сельского хозяйства, Заявка: 96106868/03, 09.04.1996 Опубликовано: 10.10.1999. Бюл. 31. - 5 с.
292. Пат. РФ № 2140813 С1 Способ акустической обработки жидкотекучих сред и роторно-пульсационный акустический аппарат для его осуществления / В.М. Фомин, Р.С. Агачев, Р.Ш. Аюпов, А.И. Богданов, Б.А. Воробьев, К.К. Газизов, Т.Ф. Ганиева, И.Н. Дияров, А.Ф. Кемалов, Г.С. Клетнев, В.А. Куницын, Ю.А. Лебедков, Р.Х. Макаева, Ю.Г. Никишина, Ю.Г. Оранский, А.Ф. Павлов, С.Н. Степин, Р.З. Фахрутдинов, М.В. Фомин, А.В. Щукин, В.Е. Ярыгин. - Патентообладатель(и) Фомин В.М., Агачев Р.С., Аюпов Р.Ш., Богданов А.И., Воробьев Б.А., Газизов К.К., Ганиева Т.Ф., Дияров И.Н., Кемалов А.Ф., Клетнев Г.С., Куницын В.А., Лебедков Ю.А., Макаева Р.Х., Никишина Ю.Г., Оранский Ю.Г., Павлов А.Ф., Степин С.Н., Фахрутдинов Р.З., Фомин М.В., Щукин А.В.,

Ярыгин В.Е., Заявка: 98116660/12, 01.09.1998 Опубликовано: 10.11.1999. Бюл. № 31. - 7 с.

293. Пат. РФ № 2335337 С2 Роторно-пульсационный аппарат / В.М. Смолянов, А.В. Журавлев, Д.В. Новосельцев. - Патентообладатель(и) Общество с ограниченной ответственностью ООО Компания "Чистые технологии", Филиппов И.А., Заявка: 2006135402/15, 06.10.2006 Опубликовано: 10.10.2008. Бюл. № 28. - 11 с.

294. Пат. РФ № 2215574 С2 Устройство для растворения, эмульгирования и диспергирования жидкотекучих сред / С.Г. Чиргин. - Патентообладатель(и) Чиргин С.Г., Заявка: 2001120732/12, 24.07.2001 Опубликовано: 10.11.2003. Бюл. № 31. - 5 с.

295. Пат. РФ № 2327512 Роторный смеситель непрерывного действия для получения золя кремниевой кислоты и триметилсилицированных силикатов. В01F7/28 / В.В. Вавилов, Г.И. Судьяров, С.В. Виноградов, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.А. Кочурков, Е.А. Чупрова, Р.А. Грачева. - Патентообладатель(и): Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений" (ФГУП ГНИИХТЭОС), Заявл. 07.12.2006 Опубл. 27.08.2008 Бюл. № 18. - 5 с.

296. Pat. US No 8042989 B2 Multi-stage cavitation device / Roman Gordon, Igor Gorodnitsky, Maxim Promtov. -, Oct.25,2011. - с.

297. Пат. РФ № 23333155 С02F1/36 Способ активации жидкости / Александр Владимирович Аникиев. -: Патентообладатель Аникиев А.В., заявл. 10.06.2006, опубл. 10.09.2008. - с.

298. Липатова, И.М. Исследование деградации крахмала при механическом способе получения гелеобразных материалов на его основе / И.М. Липатова, А.А. Юсова, А.П. Морыганов // ЖПХ.- 2000.- Т. 73., № 8.- С. 1372-1376.

299. Морыганов, А.П Перспективные полимерные материалы для химико-текстильного производства / А.П. Морыганов, А.Г. Захаров, В.В. Живетин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).- 2002.- Т. XLVI, № 1.- С. 58-66.

300. Пат. РФ на полезную модель № 136745 Коллоидная мельница / В.А. Падохин, Н.Е. Кочкина, Т.Е. Слизнева. - Патентообладатель(и): ИХР РАН им. Г.А. Крестова, ФГБОУ ВПО ИГХТУ, Заявка 2013118033, 18.04.2013. Опубл. 20.01.2014 Бюл. №2. - 5 с.
301. Акопян, С.Н. Исследование удельной электропроводности воды при воздействии постоянного магнитного поля, электромагнитного поля и низкочастотных механических колебаний / С.Н. Акопян, С.Н. Айрапетян // Биофизика.- 2005.- Т. 50 №Вып. 2.- С. 265-270.
302. Юдаев, В.Ф. Гидромеханические процессы в роторных аппаратах с модуляцией проходного сечения потока обрабатываемой среды / В.Ф. Юдаев // Теор. основы хим. технол. .- 1994.- Т. 28, № 6.- С. 581 - 590.
303. Воюцкий, С.С. Коллоидная химия / С.С. Воюцкий. - М. : Изд-во «Химия», 1975. - 512 с.
304. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. - М.: Альянс, 2004. - 464 с.
305. Дорош, А.К. Рентгеноструктурные методы изучения водных растворов электролитов / А.К. Дорош // Термодинамика и строение растворов.- 1977.- № 7.- С. 25.
306. Корж, Е.Н. Особенности физико-химических свойств хладоносителей на основе хлорида кальция / Е.Н. Корж, О.Г. Данилова, А.А. Солорева, В.И. Гришковец, Л.А. Яковишин // Уч. записки Таврического национального университета им. В.П. Вернадского Серия «Биология, химия».- 2006.- Т. 19 (58), № 2.- С. 100-103.
307. Шашков, В.Б. Прикладной регрессионный анализ. Многофакторная регрессия: Учеб. пособ. / В.Б. Шашков. - Оренбург ГОУ ВПО ОГУ, 2003. - 363 с.
308. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. - М.: Наука, 1976. - 278 с.
309. Спирин, Н.А., Лавров В.В. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента / Под Общей Ред. Н.А. Спирина. - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. - 257 с.

310. Дрейпер, Норман Прикладной регрессионный анализ, 3-е изд.: Пер. с англ. / Норман Дрейпер, Гарри Смит. - М.: Издат. дом Вильямс, 2007. - 912 с.
311. Ивоботенко, Б.А. Планирование эксперимента в электромеханике / Б.А. Ивоботенко, Н.Ф. Ильинский, И.П. Копылов. - М.: Энергия 1975. - 184 с.
312. И.А. Хинт, Об активности воды //В кн. Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». Таллин: Валгус, 1979. С. 77-82.
313. Славчева, Г.С. Механизмы и закономерности изменения прочностных характеристик бетонов в связи с их температурно-влажностным состоянием / Г.С. Славчева, Л.В. Ким // Вестник инженерной школы ДВФУ.- 2015.- № 1(22).- С. 65-70.
314. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховской, М.И. Бруссер. - М.: Стройиздат, 1983. - 254 с.
315. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // J. Amer. Chem. Soc.- 1938.- V. 60, N 2.- P. 309-319.
316. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. под ред. К.В. Чмутова / С. Грег, К. Синг. - М.: Мир, 1970. - 408 с.
317. Barret, E.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E.P. Barret, L.C. Joyner, P.P. Halenda // J. Amer. Chem. Soc.- 1951.- V. 73 N - P. 373-380.
318. Лопаткин, А.А. Теоретические основы физической адсорбции / А.А. Лопаткин. - М. : изд. МГУ, 1983. - 344 с.
319. Корнеев, В.И. Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. - Санкт-Петербург: Стройиздат 1996. - 216 с.
320. Аяпов, У. А. Твердение вяжущих с добавками интенсификаторами / У. А. Аяпов, Ю. М. Бутт. - Алма Ата: Наука КазССР, 1978. - 256 с.
321. Химия цемента / Под ред. Х.Ф.У. Тейлора. - М.: Стройиздат, 1969. - 502 с.
322. Козлова, В.К. Состав сульфатсодержащих кальцевоалюминатных гидратных фаз при повышенной температуре / В.К. Козлова, А.В. Вольф, Д.С. Семин, М.М. Титов // Ползуновский вестник.- 2008.- № 3.- С. 235-239.

323. Тараканов, О.В. Цементные материалы с ускоряющими и противоморозными добавками на основе вторичного сырья / О.В. Тараканов. - Пенза Изд-во ПГАСА, 2003. - 425 с.
324. М.А. Саницкий, У.Д. Марущак, Физико-химические особенности гидратации портландцементов в присутствии добавок системы «Релаксол» // В кн. Химические и минеральные добавки в бетон под ред. О. Ушерова-Маршака. Харьков: Колорит, 2003. С. 176-186.
325. Федосов, С.В. Морозостойкость мелкозернистых бетонов, затворённых на водных растворах электролитов, активированных в различных режимах / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников, В.А. Падохин // Мат-лы XVII Междунар. науч.-техн. конф. Информационная среда вуза. 2010. Иваново: ИГАСУ.- С. 522-525
326. Васильев, Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.М. Нахмансон. - Новосибирск: Наука, 1986. - 200 с.
327. Федосов, С.В. Влияние механомагнитной активации воды затворения с пластификаторами на структуру и свойства бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин // Мат-лы Всерос. совещ. с междунар. участием зав. кафедрами материаловедения и технологий конструкц. материалов "Инновационное направление учебно-методической и научной деятельности кафедр материаловедения и технологий конструкционных материалов" 2012. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та.- С. 126-131
328. Федосов, С.В. Процессы структурообразования в мелкозернистом бетоне на механомагнитоактивированном водном растворе Na-КМЦ / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин // РААСН Academia. Строительные науки.- 2013.- № 2.- С. 65-70.
329. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. - М.: Стройиздат 1965. - 221 с.
330. Федосов, С.В. Мелкозернистый бетон на механомагнитоактивированной воде с добавкой суперпластификатора / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин // Вестник МГСУ - 2012.- № 5.- С. 120-127.

331. Баженов, Ю.М. Исследования влияния наномодифицирующей добавки на прочностные и структурные параметры мелкозернистого бетона / Ю.М. Баженов, Н.П. Лукутцова, Е.Г. Матвеева // Вестник МГСУ.- 2010.- № 2.- С. 215-218.
332. Борсук, П.А. Жидкие самотвердеющие смеси / П.А. Борсук, А.М. Лясс. - М.: Машиностроение, 1979. - 255 с.
333. Усова, Н.Т. Утилизация отходов водоподготовки станций обезжелезивания / Н.Т. Усова, О.Д. Лукашевич, Л.В. Герб, О.Ю. Гончаров // Вестник ТГАСУ.- 2011.- № 2.- С. 113-123.
334. Станкевич, К.С. Выделение и утилизация отходов водоподготовки Томского водозабора / К.С. Станкевич, Н.Т. Усова, О.Д. Лукашевич // Использование и охрана природных ресурсов в России.- 2010.- № 3.- С. 12-15.
335. Сахаров, Г.П. Применение нанотехнологических материалов для повышения функциональных свойств строительных материалов и изделий / Г.П. Сахаров // Вестник МГСУ - 2009.- № Спецвыпуск 3 - С. 62-71.
336. Топор, Н.Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н.Д. Топор, Л.П. Огородова, Л.В. Мельчакова. - М.: Изд-во МГУ 1987. - 190 с.
337. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials / V.S. Ramachandran, Ralph M. Paroli, James J. Beaudoin, Ana H. Delgado. -: Noyes Publications William Andrew Publishing, 2002. - 692 p.
338. Brown, M.E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications- 2nd ed. / M.E. Brown. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. - 264 с.
339. Федосов, С.В. Термогравиметрические исследования фазовых превращений в цементных композициях на механоактивированном растворе силиката натрия / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, О.В. Потемкина // Вестник МГСУ.- 2014.- № 1 - С. 111-118.
340. Чехов, А.П. Справочник по бетонам и растворам / А.П. Чехов, А.М. Сергеев. - Киев Будівельник 1972. - 192 с.
341. С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников, В.А. Падохин, Изучение роста предела прочности цементного камня при различных

режимах активации воды затворения и концентраций хлорида кальция, in Материалы XXI Междунар. науч.-технич.-конф. "Информационная среда вуза"2008, ИГАСУ: Иваново. р. 495-497.

342. Федосов, С.В. Изучение влияния режимов механомагнитной активации водного раствора тиосульфата натрия различных концентраций на свойства цементных композитов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, А.Н. Стрельников, В.А. Падохин // Науч.-теор. журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.- 2010.- № 4.- С. 21-25.

343. Федосов, С.В. Применение механомагнитной активации для снижения количества вводимых добавок в бетон / С.В. Федосов, М.В. Акулова, А.Н. Стрельников, Т.Е. Слизнева // Науч.-теор. журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.- 2009.- № 3 - С. 21-25.

344. Федосов, С.В. Уменьшение количества вводимых добавок с помощью механомагнитной активации воды затворения цементного теста / С.В. Федосов, М.В. Акулова, А.Н. Стрельников, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин // Уч. записки инж.-строит. факультета. 2008. Иваново: ИГАСУ.- С. 23-25

345. Акулова, М.В. Механомагнитная активация водных растворов тиосульфата натрия и хлорида кальция / М.В. Акулова, А.Н. Стрельников, Т.Е. Слизнева, В.А. Падохин, А.В. Базанов // Вестник гражданских инженеров.- 2013.- № 6 (41).- С. 90-95.

346. Ложкин, В.П. Пластифицирующие добавки для бетона (специализированный производственно-практический справочник) [Электронный ресурс] / В.П. Ложкин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.- 2013.- № 11.- С. 108-109. URL: www.rae.ru/upfs/?section=content&op=show_article&article_id=4360 (дата обращения: 07.09.2015)

347. Кнышова, Е.Н. Экономика организации: Учебник / Е.Н. Кнышова, Е.Е. Панфилова. - М.: : ФОРУМ: ИНФА-М, 2005. - 336 с.

348. Грибов, В.Д. Экономика предприятия: Учебное пособие - 3-е издание, перераб. и доп. - / В.Д. Грибов, В.П. Грузинов. - М.: Финансы и статистика 2003. - 336 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

(обязательное)

Результаты испытаний цементных композиций согласно выбранному плану факторного эксперимента

Таблица А.1 – Пределы прочности при сжатии и при изгибе образцов цементного камня на механомагнитоактивированных растворах хлорида кальция в различных концентрациях

№ опыта	Факторы			Средние значения откликов, вычисленные по результатам двух серий экспериментов				
	Частота вращения ротора ν , об/мин	Время активации t , мин	Концентрация добавки C , % массы цемента	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте				Предел прочности при изгибе, МПа, в возрасте
				3 суток	7 суток	14 суток	28 суток	
x_1	x_2	x_3						
1	3110	0,9	0,293	24,565	33,71	40,985	43,395	5,505
2	4132	0,9	0,293	36,195	49,95	49,99	52,855	6,995
3	3110	4,6	0,293	27,83	46,89	46,99	49,47	6,875
4	4132	4,6	0,293	34,885	48,655	48,205	49,515	6,865

5	3110	0,9	2,737	25,925	36,32	40,045	42,905	5,385
6	4132	0,9	2,737	31,845	43,86	46,485	50,03	6,625
7	3110	4,6	2,737	31,175	42,505	46,685	49,875	6,595
8	4132	4,6	2,737	29,875	36,98	44,745	47,03	6,36
9	3000	2,75	1,515	28,115	38,37	43,23	45,9	5,975
10	4242	2,75	1,515	35,165	46,14	48,16	48,64	6,62
11	3621	0,5	1,515	26,465	35,15	40,135	43,35	5,78
12	3621	5	1,515	28,54	37,195	42,85	44,34	6,33
13	3621	2,75	0,03	37,82	51,415	53,385	55,405	7,265
14	3621	2,75	3	35,995	45,945	48,73	51,525	6,99
15	3621	2,75	1,515	33,165	42,51	46,005	48,06	6,62
Контр	-	-	-	23,2	34,45	40,3	45,2	5,9

Таблица А.2 – Исходные данные для построения уравнения регрессии, аппроксимирующего морозостойкость мелкозернистого бетона

№ опыта	Факторы			Морозостойкость, количество циклов		
	Частота вращения ротора v , об/мин	Время активации t , мин	Концентрация добавки С, % массы цемента	первая серия	вторая серия	среднее из двух серий опытов
	x_1	x_2	x_3			
1	3110	0.9	0.293	200	194	197
2	4132	0.9	0.293	233	236	234.5
3	3110	4.6	0.293	205	210	207.5
4	4132	4.6	0.293	220	218	219
5	3110	0.9	2.737	190	193	191.5
6	4132	0.9	2.737	185	187	186
7	3110	4.6	2.737	206	211	208.5
8	4132	4.6	2.737	190	185	187.5
9	3000	2.75	1.515	183	189	186
10	4242	2.75	1.515	190	184	187
11	3621	0,5	1.515	210	206	208
12	3621	5	1.515	207	212	209.5
13	3621	2.75	0.03	239	245	242
14	3621	2.75	3	228	223	225.5
15	3621	2.75	1.515	212	215	213.5
Контр	-	-	-	193	187	190

Таблица А.3 – Сроки начала и окончания схватывания цементного теста на ММА растворах тиосульфата натрия

№ опыта	Факторы			Отклики	
	Частота вращения ротора v , об/мин	Время активации t , мин	Концентрация добавки C , % от массы цемента	Сроки схватывания, мин	
	x_1	x_2	x_3	начало	окончание
1	4242	5	0,165	155	315
2	4242	0,5	0,165	165	305
3	3000	5	0,165	155	330
4	3000	0,5	0,165	160	325
5	4242	2,75	0,3	140	305
6	4242	2,75	0,03	175	380
7	3000	2,75	0,3	135	360
8	3000	2,75	0,03	165	385
9	3621	5	0,3	140	345
10	3621	5	0,03	175	375
11	3621	0,5	0,3	165	325
12	3621	0,5	0,03	180	370
13	3621	2,75	0,165	170	350
14	3621	2,75	0,165	165	365
15	3621	2,75	0,165	170	355
16	3621	2,75	0,165	160	360
17	3621	2,75	0,165	170	340
Среднее значение на нулевом уровне	3621	2,75	0,165	167	354

Примечание – опыты с 13 по 17 являются повторами на нулевом уровне планирования.

Таблица А.4 – Прочностные характеристики цементного камня на ММА растворах тиосульфата натрия

№ опыта	Факторы			Отклики		
	Частота вращения ротора v , об/мин	Время активации t , мин	Концентрация добавки C , % от массы цемента	Предел прочности, Мпа		Морозостойкость, циклов
				при сжатии	при изгибе	
1	4242	5	0,165	42.4	6.24	260
2	4242	0,5	0,165	45.5	6.68	285
3	3000	5	0,165	40.6	5.97	255
4	3000	0,5	0,165	35.9	5.27	238
5	4242	2,75	0,3	45.4	6.67	260
6	4242	2,75	0,03	44.6	6.56	310
7	3000	2,75	0,3	38.8	5.7	246
8	3000	2,75	0,03	37	5.44	275
9	3621	5	0,3	45.3	6.66	242
10	3621	5	0,03	44.1	6.48	305
11	3621	0,5	0,3	43.7	6.42	240
12	3621	0,5	0,03	42.4	6.23	268
13	3621	2,75	0,165	44.9	6.6	270
14	3621	2,75	0,165	45.4	6.67	280
15	3621	2,75	0,165	46.4	6.82	273
16	3621	2,75	0,165	45.2	6.64	287
17	3621	2,75	0,165	46.5	6.83	286

Среднее значение на нулевом уровне	3621	2,75	0,165	45.68	6.712	279.2
------------------------------------	------	------	-------	-------	-------	-------

Примечание – опыты с 13 по 17 являются повторами на нулевом уровне планирования.

Таблица А.5 – Экспериментальные данные определения расхода воды затворения, сроков схватывания цементного теста и прочности при сжатии цементного камня на ММА воде, содержащей С-3

№ опыта	Факторы			Средние значения откликов, вычисленные по результатам трех серий экспериментов			
	Частота вращения ротора v , об/мин	Время активации t , мин	Концентрация добавки С, % массы цемента	Расход воды затворения, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, Мпа
					начало	окончание	
	x_1	x_2	x_3				
1	1677	70	0,0045	28,6	61	425	43,0
2	3323	70	0,0045	22,87	107,3	334,7	54,63
3	1677	170	0,0045	27,5	75	423	47,0
4	3323	170	0,0045	23,53	110,7	335	54,93
5	1677	70	0,0275	27,27	84	330	47,0
6	3323	70	0,0275	23,9	102,7	341,7	51,17
7	1677	170	0,0275	25,6	95	330	48,3
8	3323	170	0,0275	24,3	98,3	347,7	49,43
9	1500	120	0,016	27,9	75	402,3	46,43
10	3500	120	0,016	23,27	105,3	345	54,3
11	2500	60	0,016	26,1	91	351,7	47,03
12	2500	180	0,016	25,17	100,3	341	48,3

13	2500	120	0,002	25,57	90,7	405,3	48,2
14	2500	120	0,03	25,3	100,3	350,3	46,83
15	2500	120	0,016	25,77	95,3	374,7	47,87
К*				27,8	92,8	473	44,7

Таблица А.6 – Исходные данные для построения уравнений регрессии, аппроксимирующих свойства и физико-механические характеристики цементных композиций на основе активированных водных растворов ПВА

№ опыта	Факторы			Отклики			
	Частота вращения ротора v , об/мин	Время активации t , сек	Концентрация ПВА C , % от массы цемента	Расход воды затворения, %	Начало схватывания, мин	Окончание схватывания, мин	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, Мпа
	x_1	x_2	x_3				
1	3500	180	0,055	25,2	90	415	55,5
2	3500	60	0,055	23,5	110	360	57,3
3	1500	180	0,055	27,3	85	380	49,7
4	1500	60	0,055	27,1	75	435	47,8
5	3500	120	0,01	24,9	80	430	52,3
6	3500	120	0,001	24,5	110	330	56,2
7	1500	120	0,01	25,3	85	320	49,5
8	1500	120	0,001	28,2	65	465	44,9
9	2500	180	0,01	24,9	90	365	50,5
10	2500	180	0,001	26,1	95	355	51,3

11	2500	60	0,01	24,5	95	330	51,8
12	2500	60	0,001	26,8	70	425	46,8
13	2500	120	0,055	25,5	95	400	53,3
14	2500	120	0,055	25	100	410	54,6
15	2500	120	0,055	24,8	105	400	53,5
16	2500	120	0,055	25,4	105	405	54,1
17	2500	120	0,055	24,8	95	415	54
Среднее значение на нулевом уровне	2500	120	0,055	25,1	100	406	53,9

Примечание. Опыты с 13 по 17 являются повторами на нулевом уровне планирования.

Таблица А.7 – Исходные данные для построения уравнений регрессии, аппроксимирующих свойства и физико-механические характеристики цементных композиций на основе активированных водных растворов Na-КМЦ

№ опыта	Факторы			Отклики			
	Частота вращения ротора v , об/мин	Время активации t , сек	Концентрация ПВА С, % от массы цемента	Расход воды затворения, %	Начало схватывания, мин	Окончание схватывания, мин	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, Мпа
	x_1	x_2	x_3				
1	3500	180	0,055	25,2	90	420	54,2
2	3500	60	0,055	23,8	103	403	57,2
3	1500	180	0,055	25,7	85	425	50,8
4	1500	60	0,055	26,6	75	435	47,5
5	3500	120	0,01	25,9	115	435	55,4
6	3500	120	0,001	24,5	105	335	57,8
7	1500	120	0,01	25,3	85	320	50,8
8	1500	120	0,001	28,2	75	405	46,4
9	2500	180	0,01	24,5	90	340	57,2
10	2500	180	0,001	26,1	100	340	56,2
11	2500	60	0,01	24,5	95	330	52,4
12	2500	60	0,001	27,0	90	360	53,3
13	2500	120	0,055	23,8	115	335	58,1
14	2500	120	0,055	22,2	110	350	58,4
15	2500	120	0,055	24	120	320	58,0
16	2500	120	0,055	23,6	120	340	58,8
17	2500	120	0,055	24,5	110	320	57,8

Среднее значение на нулевом уровне	2500	120	0,055	23,82	115	334	58,22
------------------------------------	------	-----	-------	-------	-----	-----	-------

Примечание – опыты с 13 по 17 являются повторами на нулевом уровне планирования.

Таблица А.8 – Сроки схватывания цементного теста и предельная прочность цементного камня на ММА растворах силиката натрия

№ опыта	Факторы			Отклики			
	Водоцементное отношение, V	Время активации t, мин	Концентрация добавки С, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности, Мпа	
	x ₁	x ₂	x ₃	начала	окончания	при сжатии	при изгибе
1	0.35	1,5	5,05	210	290	30.65	11.4
2	0.35	0,5	5,05	210	295	44.46	12.1
3	0.28	1,5	5,05	145	210	39.66	12.7
4	0.28	0,5	5,05	145	200	45.03	10.2
5	0.35	1	10	110	150	43.18	11.4
6	0.35	1	0,1	275	305	38.24	13.1
7	0.28	1	10	25	80	45.08	11
8	0.28	1	0,1	255	300	42.1	10.3
9	0.315	1,5	10	75	160	33.1	11.8
10	0.315	1,5	0,1	230	275	37.77	10.5
11	0.315	0,5	10	35	80	49.07	10.7
12	0.315	0,5	0,1	285	405	39.74	11.1
13	0.315	1	5,05	75	185	46.77	12.4

14	0.315	1	5,05	95	170	53.76	12.9
15	0.315	1	5,05	85	195	48.74	11.8
16	0.315	1	5,05	75	200	49.94	12.7
17	0.315	1	5,05	80	205	52.93	11.5
Среднее значение на нулевом уровне	0.315	1	5,05	82	191	50.428	12.26

Примечание – опыты с 13 по 17 являются повторами на нулевом уровне планирования.

Приложение Б

(обязательное)

Оценка значимости коэффициентов регрессии полученных математических зависимостей

Таблица Б.1 – Оценка значимости коэффициентов регрессии в уравнениях (3.2.2.1-3.2.2.5), аппроксимирующих предельные прочностные цементного камня на ММА растворах ХК, на уровне значимости 0,05

Коэффициент	a_0	a_1	a_2	a_3	a_{12}	a_{13}	a_{23}	a_{11}	a_{22}	a_{33}
Показатель	предел прочности при сжатии в возрасте 3 суток $Y_{\text{прсж3}}$									
Значение	33.38454	2.90965	0.708112	-0.62743	-1.47438	-1.75813	0.165625	-1.3023	-4.10315	2.26351
Критерий	1.56	0.02155	0.02155	0.02155	0.02158	0.02158	0.02158	0.331	0.331	0.331
Значимость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Показатель	предел прочности при сжатии в возрасте 7 суток $Y_{\text{прсж7}}$									
Значение	42.50825	2.68966	1.248398	-2.39065	-3.4425	-1.99875	-1.5725	-0.106	-4.22352	4.24337
Критерий	1.918	0.03235	0.03235	0.03235	0.0324	0.0324	0.0324	0.496	0.496	0.496
Значимость	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
Показатель	предел прочности при сжатии в возрасте 14 суток $Y_{\text{прсж14}}$									
Значение	46.29897	1.89074	1.13377	-1.26595	-2.02125	-0.715	0.085	-0.5285	-3.37331	3.10167
Критерий	1.90	0.03186	0.03186	0.03186	0.0319	0.0319	0.0319	0.489	0.489	0.489
Значимость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Показатель	предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток $Y_{\text{прсж28}}$									
Значение	48.20231	1.562399	0.721922	-0.92299	-2.42313	-0.65313	0.154375	-0.6319	-2.95042	3.56179
Критерий	1.952	0.03349	0.03349	0.03349	0.03354	0.03354	0.03354	0.5138	0.5138	0.5138
Значимость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Показатель	предел прочности при изгибе в возрасте 28 суток $Y_{\text{приз}}$									
Значение	6.59285	0.298412	0.260486	-0.1469	-0.37188	-0.05938	-0.03688	-0.1996	-0.36375	0.36227
Критерий	0.5129	0.002356	0.002356	0.002356	0.00236	0.00236	0.00236	0.0361	0.0361	0.0361

Значимость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Таблица Б.2 – Оценка значимости коэффициентов регрессии в уравнении, аппроксимирующем морозостойкость мелкозернистого бетона на активированных растворах хлорида кальция

Коэффициент	a_0	a_1	a_2	a_3	a_{12}	a_{13}	a_{23}	a_{11}	a_{22}	a_{33}
Значение	214.611	2.1649	1.3988	-9.54446	-5.1875	-9.4375	2.9375	-19.156	-4.094	12.829
Критерий	4.329	0.1536	0.1536	0.1536	0.1548	0.1548	0.1548	2.356	2.356	2.356
Значимость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Таблица Б.3 – Оценка значимости коэффициентов регрессии для уравнений, описывающих сроки схватывания цементного теста на ММА растворах тиосульфата натрия

Коэффициент	a_0	a_1	a_2	a_3	a_{11}	a_{22}	a_{33}	a_{12}	a_{13}	a_{23}
Отклик	начало схватывания Y_{nc}									
Значение	167	2.5	-5.625	-14.375	-9.75	1.5	-3.5	-1.25	-1.25	-5
Критерий	7.807829	2.760848	2.760848	2.760848	5.164098	5.164098	5.164098	3.903915	3.903915	3.903915
Значимость	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+
Отклик	окончание схватывания Y_{kc}									
Значение	354	-11.875	5	-21.875	-15.75	-19.5	19.25	1.25	-12.5	3.75
Критерий	16.79137	5.937429	5.937429	5.937429	11.10581	11.10581	11.10581	8.395686	8.395686	8.395686
Значимость	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-

Таблица Б.4 – Оценка значимости коэффициентов регрессии для уравнений, описывающих пределы прочности при сжатии и при изгибе цементного камня на ММА растворах тиосульфата натрия

Коэффициент	a_0	a_1	a_2	a_3	a_{11}	a_{22}	a_{33}	a_{12}	a_{13}	a_{23}
Отклик	предел прочности при сжатии $Y_{\text{прсж}}$									
Значение	45.68	3.2	0.6125	0.6375	-3.5025	-1.0775	-0.7275	-1.95	-0.25	-0.025
Критерий	1.26742	0.44816	0.44816	0.44816	0.838272	0.838272	0.838272	0.63371	0.63371	0.63371
Значимость	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
Отклик	предел прочности при изгибе $Y_{\text{приз}}$									
Значение	6.712	0.47125	0.09375	0.0925	-0.5135	-0.1585	-0.106	-0.285	-0.0375	-0.0025
Критерий	0.185343	0.065537	0.065537	0.065537	0.122586	0.122586	0.122586	0.092672	0.092672	0.092672
Значимость	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
Отклик	морозостойкость $Y_{\text{мс}}$									
Значение	279.2	12.625	3.875	-21.25	-5.35	-14.35	-1.1	-10.5	-5.25	-8.75
Критерий	13.26182	4.68938	4.68938	4.68938	8.771369	8.771369	8.771369	6.630911	6.630911	6.630911
Значимость	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+

Таблица Б.6 – Оценка значимости коэффициентов регрессии в уравнениях, описывающих свойства цементных композиций на ММА растворах ПВА

Коэффициент	a_0	a_1	a_2	a_3	a_{11}	a_{22}	a_{33}	a_{12}	a_{13}	a_{23}
Отклик	расход воды для затворения цементного теста $Y_{\text{ДВ}}$									
Значение	25.1	-1.225	0.2	-0.75	0.4125	0.2625	0.2125	0.375	0.825	0.275
Критерий	0.579044	0.20475	0.20475	0.20475	0.38298	0.38298	0.38298	0.289522	0.289522	0.289522
Значимость	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-
Отклик	начало схватывания $Y_{\text{НС}}$									
Значение	100	10	1.25	1.25	-6.25	-3.75	-8.75	-7.5	-12.5	-7.5
Критерий	8.729418	3.086722	3.086722	3.086722	5.773637	5.773637	5.773637	4.364709	4.364709	4.364709
Значимость	+	+	-	-	+	-	+	+	+	+
Отклик	окончание схватывания $Y_{\text{КС}}$									
Значение	406	-8.125	-4.375	-16.25	4.5	-13	-24.25	27.5	61.25	26.25
Критерий	11.38177	4.024594	4.024594	4.024594	7.527902	7.527902	7.527902	5.690885	5.690885	5.690885
Значимость	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Отклик	предел прочности при сжатии $Y_{\text{прсж}}$									
Значение	53.9	3.675	0.4125	0.6125	-0.35	-0.975	-2.825	-0.925	-2.125	-1.45
Критерий	0.898749	0.317798	0.317798	0.317798	0.594432	0.594432	0.594432	0.449374	0.449374	0.449374
Значимость	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+

Таблица Б.8 – Оценка значимости коэффициентов регрессии в уравнениях, описывающих свойства цементных композиций на ММА растворах силиката натрия

Коэффициент	a_0	a_1	a_2	a_3	a_{11}	a_{22}	a_{33}	a_{12}	a_{13}	a_{23}
Отклик	начало схватывания $Y_{нс}$									
Значение	82	29.375	-1.875	-100	52.75	42.75	31.5	0	16.25	23.75
Критерий	14.6071	5.16507	5.16507	5.16507	9.66114	9.66114	9.66114	7.30356	7.30356	7.30356
Значимость	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+
Отклик	окончание схватывания $Y_{кс}$									
Значение	191	31.25	-5.625	-101.875	18.25	39.5	-0.5	-3.75	16.25	52.5
Критерий	24.2232	8.56531	8.56531	8.56531	16.0212	16.0212	16.0212	12.1116	12.1116	12.1116
Значимость	+	+	-	+	+	+	-	-	+	+
Отклик	предел прочности при сжатии $Y_{прсж}$									
Значение	50.428	-1.9175	-4.64	1.5725	-4.124	-6.354	-4.154	-2.11	0.49	-3.5
Критерий	5.07739	1.79537	1.79537	1.79537	3.35819	3.35819	3.35819	2.5387	2.5387	2.5387
Значимость	+	+	+	-	+	+	+	-	-	+
Отклик	предел прочности при изгибе $Y_{приз}$									
Значение	10.89	-0.225	-0.87125	0.06375	-1.4	-1.1175	-1.1475	-0.0975	0.2175	-0.505
Критерий	0.26821	0.09484	0.09484	0.09484	0.17739	0.17739	0.17739	0.1341	0.1341	0.1341
Значимость	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+

Приложение В

(обязательное)

Оценка адекватности математических моделей откликов, описывающих физико-механические свойства цементных композиций с добавкой С-3

Таблица В.1 – Оценка адекватности уравнений (3.3.1.1) – (3.3.1.4), аппроксимирующих физико-механические показатели цементных композиций с добавкой С-3

Характеристика	Значение							
	для расхода воды затворения		для начала схватывания		для окончания схватывания		для прочности при сжатии	
Дисперсия воспроизводимости	0,0876		2,0		37,5778		0,0772	
Дисперсия адекватности	0,1672		1,4264		25,8773		0,134	
Степени свободы	7	30	7	30	9	30	6	30
Уровень значимости	0,05		0,05		0,05		0,05	
Табличный <i>F</i> -критерий	2,3343		2,3343		2,2106		2,4205	
Расчетный <i>F</i> -критерий	1,9102		2,1395		2,066		1,7356	
Резюме	адекватна		адекватна		адекватна		адекватна	

Приложение Г

(обязательное)

Рекомендуемые количество добавок и параметры проведения процесса механомагнитной активации

Таблица Г.1 – Рекомендуемые количества добавок и параметры проведения процесса механомагнитной активации

Вид добавки	Частота вращения ротора, об/мин	Время активации, сек	Количество добавки, % от массы цемента
Хлорид кальция (ХК)	4000—4100	90—120	0,05—0,1
Тиосульфат натрия (ТН)	3700—4100	120—150	0,08—0,1
Суперпластификатор С-3	3300—3500	60—80	0,005—0,01
Поливинилацетатная эмульсия ПВАЭ	3500	120	0,05—0,07
Карюоксиметилцеллюлоза в натриевой форме (Na-КМЦ)	3300—3500	60—90	0,005—0,012

Таблица Г.2 – Рекомендуемые концентрации жидкого стекла и время активации

Добавка	Время активации, сек	Концентрация жидкого стекла в воде затворения, %
Жидкое стекло	45—70	4,5—5,5

Приложение Д

(обязательное)

Дифрактограммы образцов цементного камня с органическими добавками

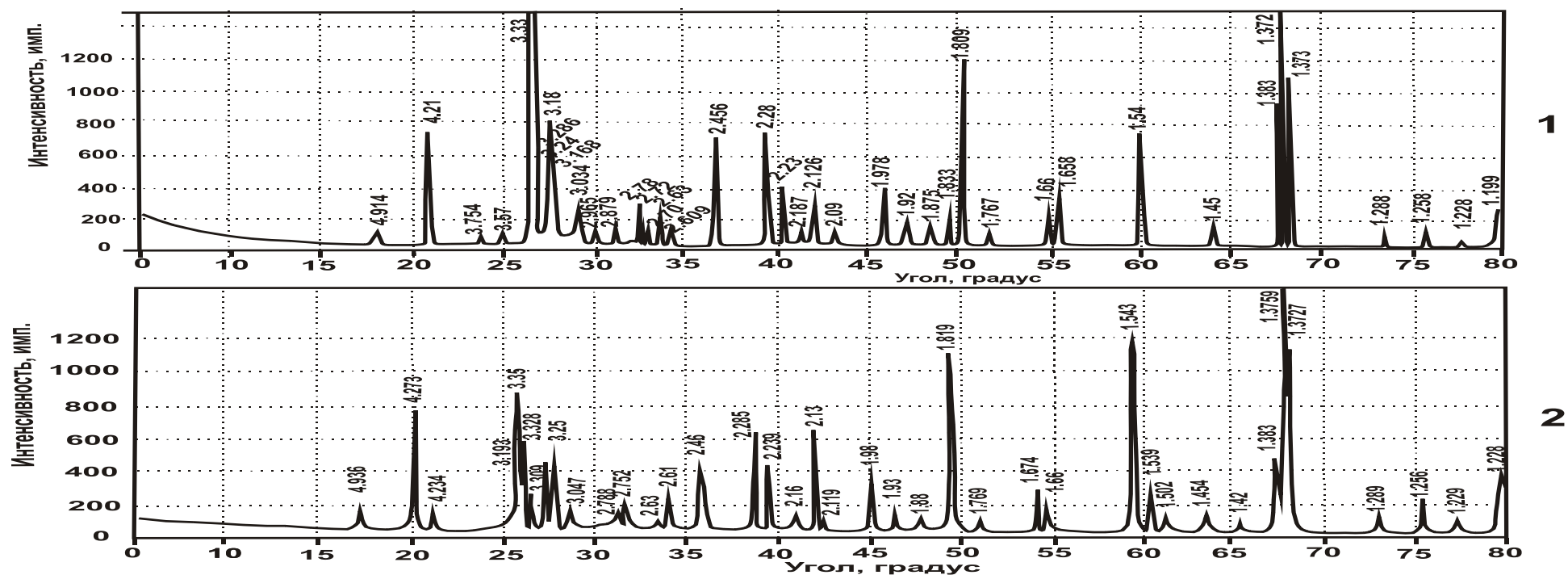


Рисунок Д.1 – Дифрактограммы образцов цементного камня:

1-на MMA растворе Na-КМЦ (0,012% массы цемента); 2-на не активированном растворе Na-КМЦ (3% массы цемента)

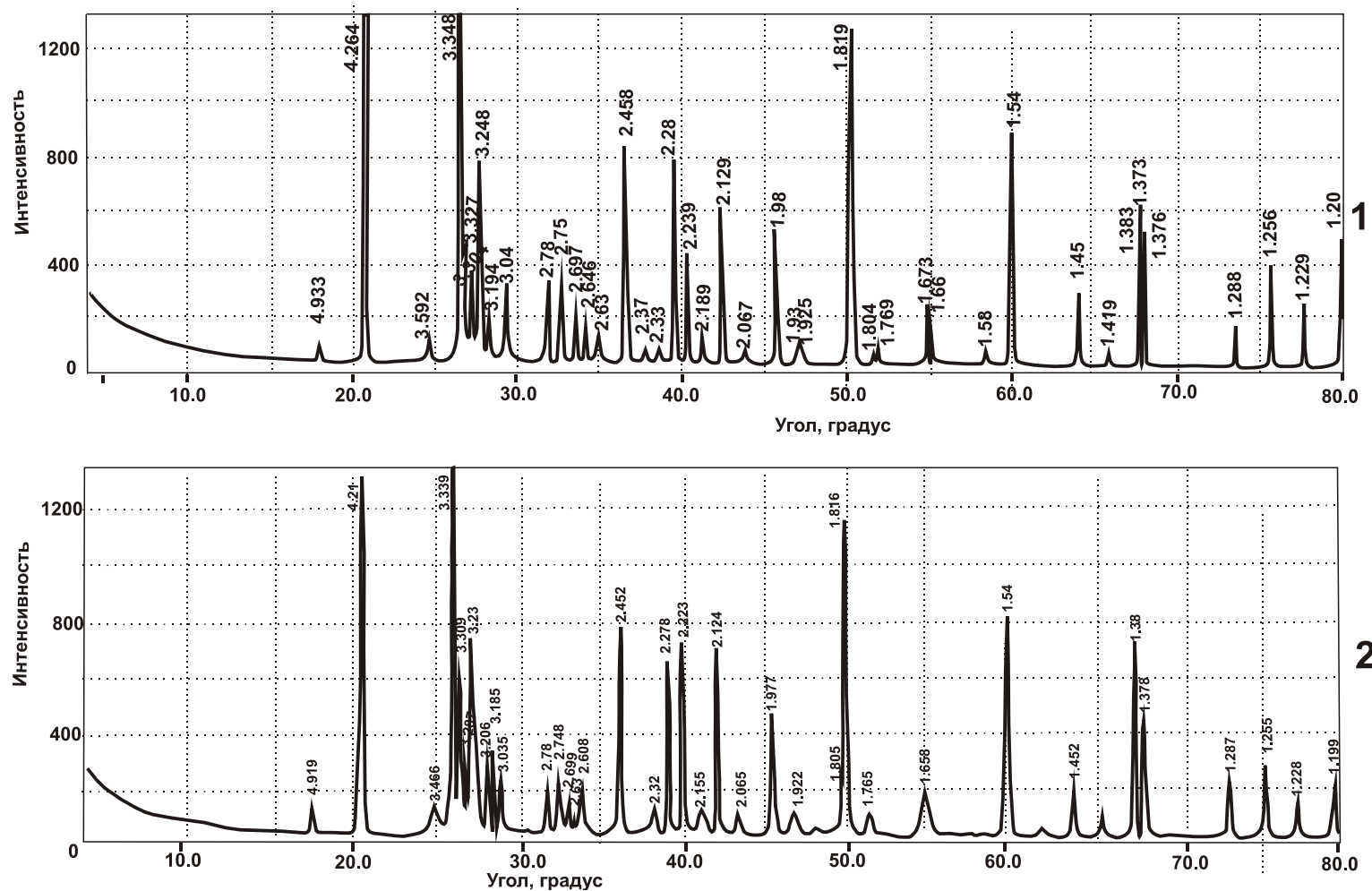


Рисунок Д.2 – Дифрактограммы образцов цементного камня:

1-на ММА растворе С-3 (0,005% массы цемента); 2-на не активированном растворе С-3 (1% массы цемента)

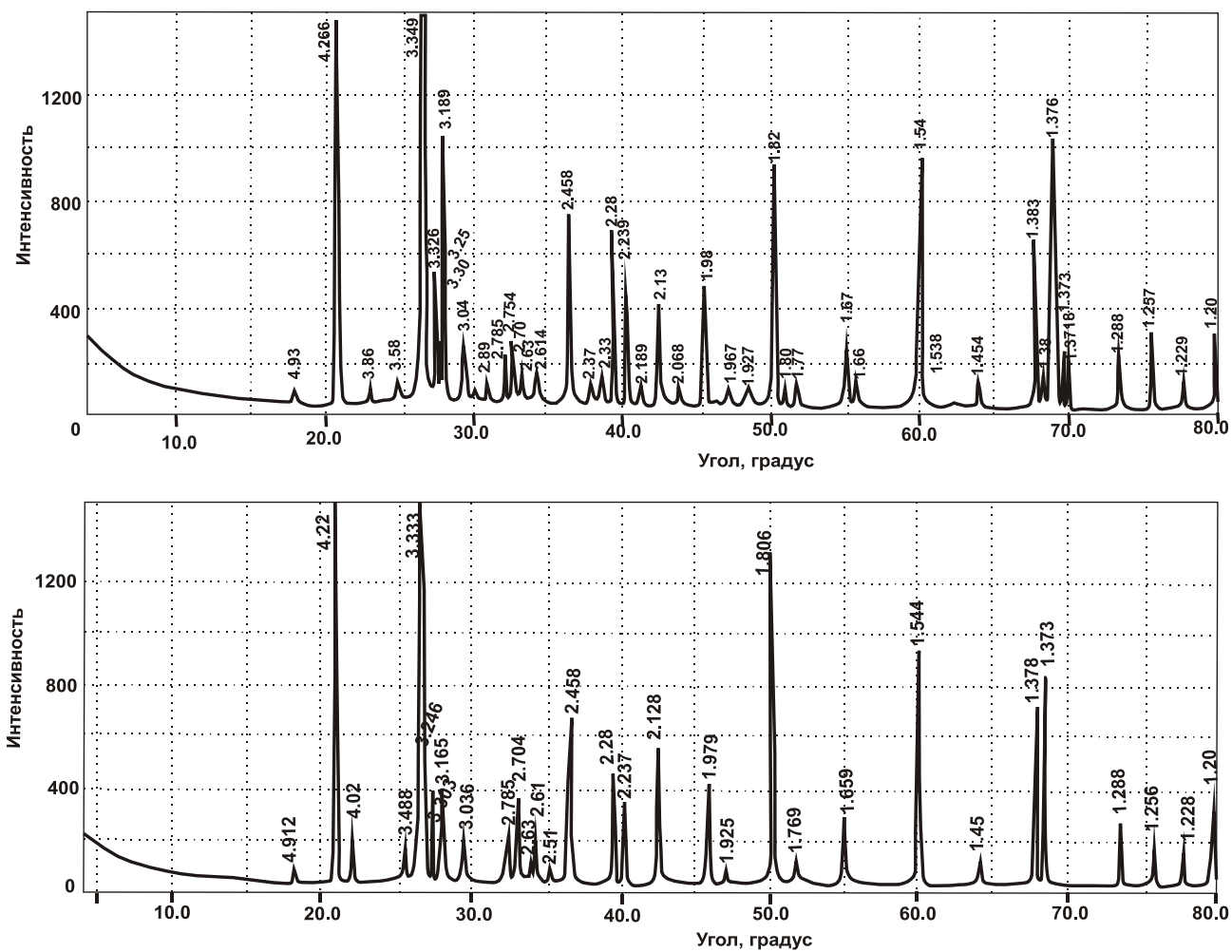


Рисунок Д.3 – Дифрактограммы образцов цементного камня:

1-на ММА растворе ПВА (0,05% массы цемента); 2-на не активированном растворе ПВА (10% массы цемента)

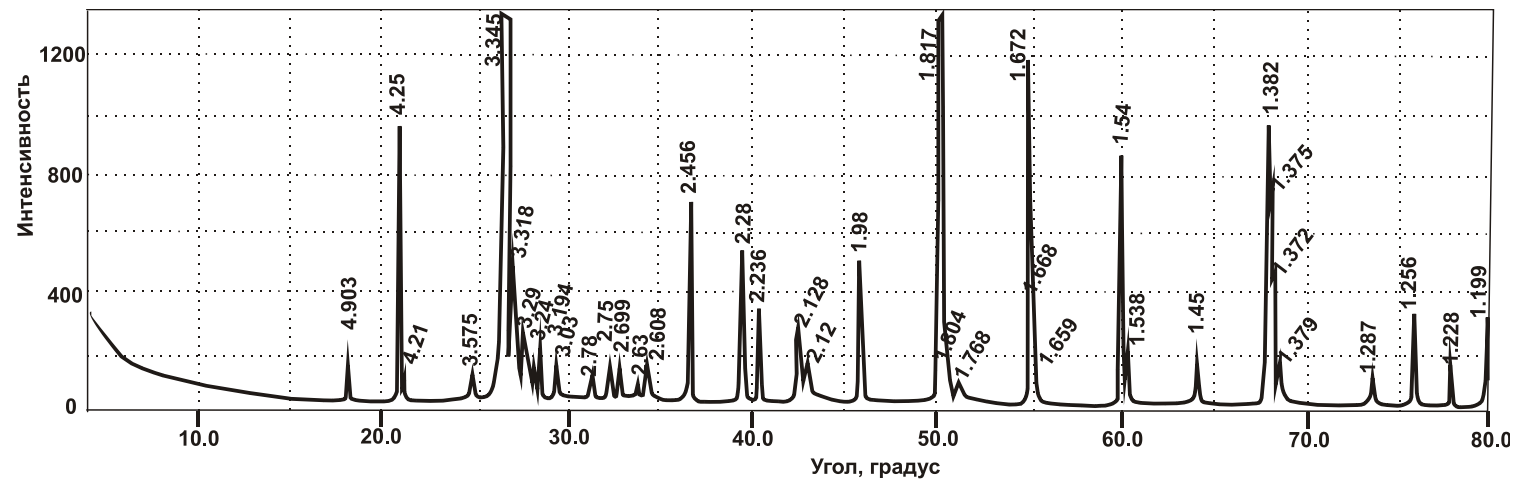


Рисунок Д.4 – Дифрактограмма образцов цементного камня контрольного образца (на не активированной воде без добавки)

Приложение Е

(обязательное)

Термограммы образцов цементного камня на активированных и не активированных водных растворах силиката натрия

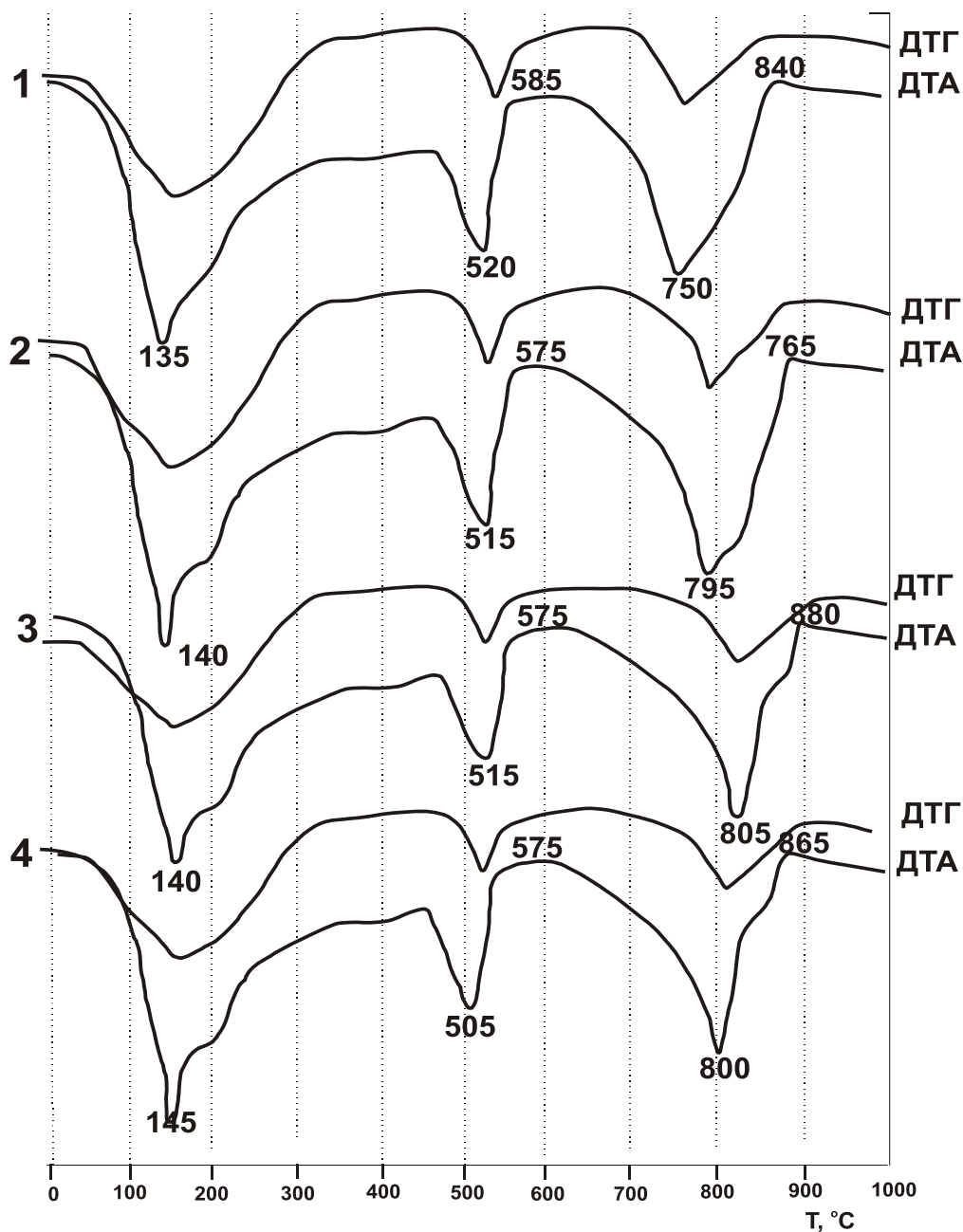


Рисунок Е.1 – Общий вид дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ, ДТА) образцов цементного камня:

1-на не активированной воде без добавки, В/Ц=0,315 (состав №1); 2-на не активированном 10%-ном растворе жидкого стекла, В/Ц=0,35 (состав №2); 3-на 10%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 45 сек, В/Ц=0,315 (состав №3); 4-на 10%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 90 сек, В/Ц=0,35 (состав №4)

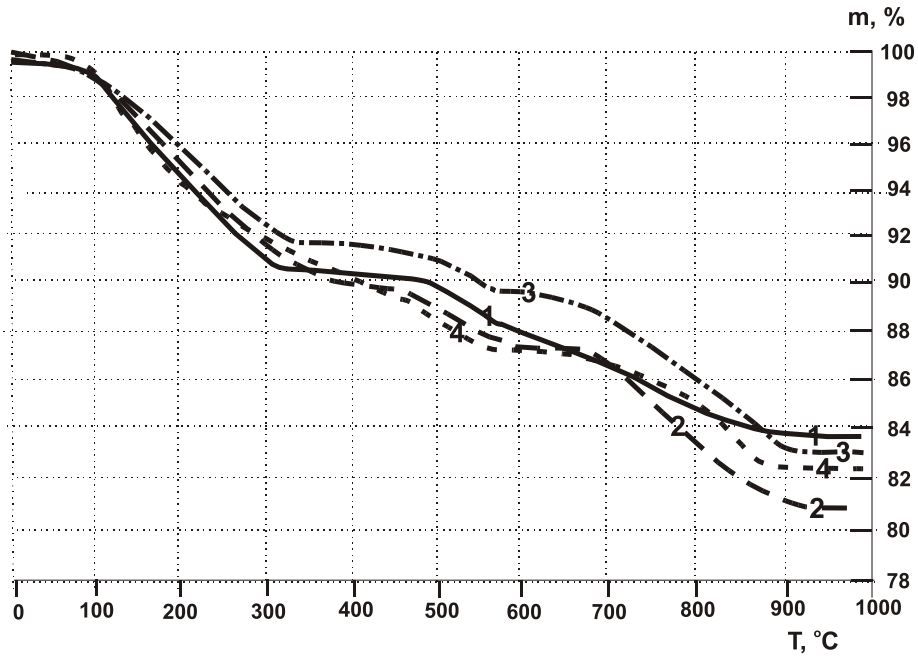


Рисунок Е.2 – Общий вид термогравиметрических кривых (ТГ) образцов цементного камня:

1-на не активированной воде без добавки, В/Ц=0,315 (состав №1); 2-на не активированном 10%-ном растворе жидкого стекла, В/Ц=0,35 (состав №2); 3-на 10%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 45 сек, В/Ц=0,315 (состав №3); 4-на 10%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 90 сек, В/Ц=0,35 (состав №4)

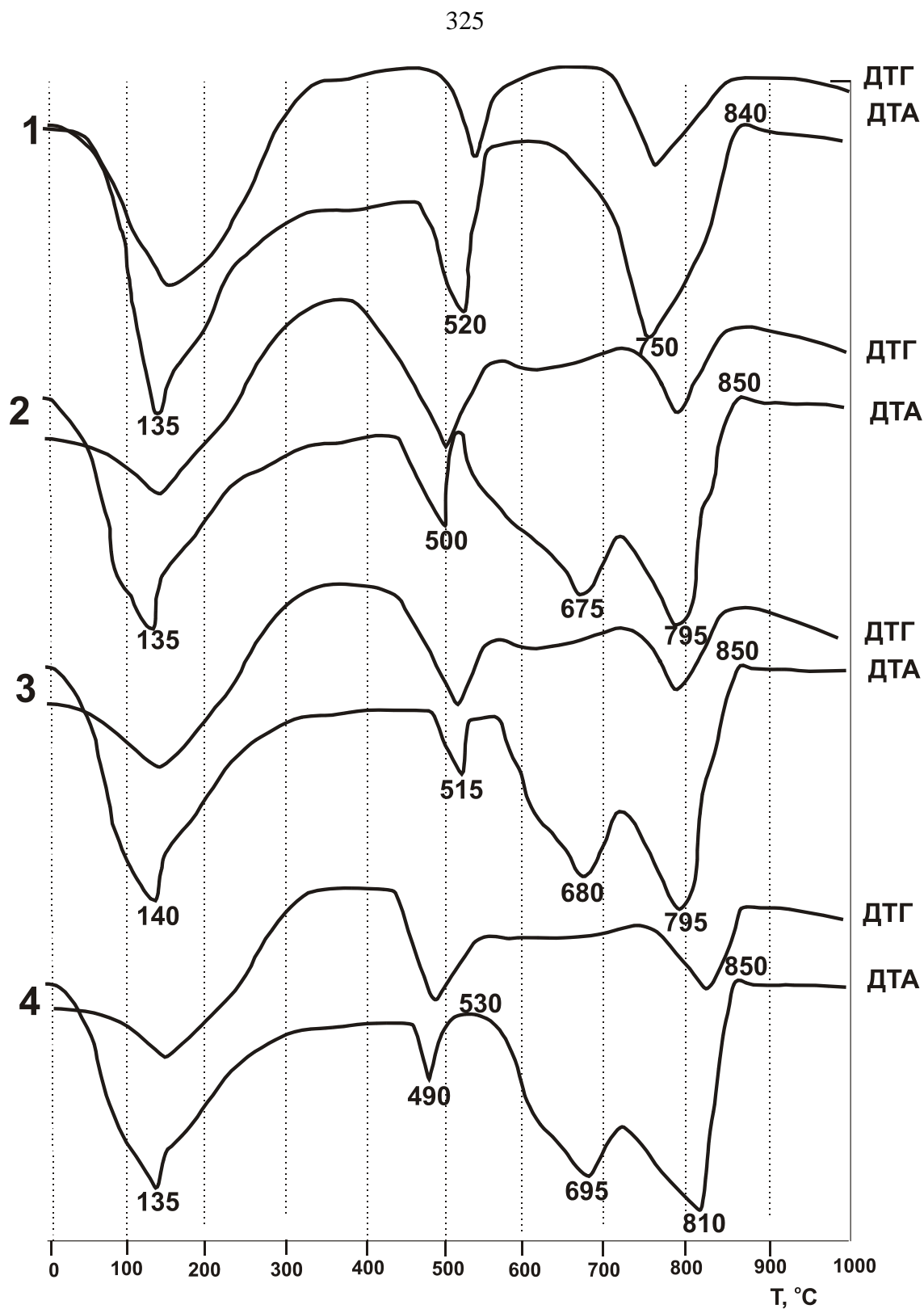


Рисунок Е.3 – Общий вид дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ, ДТА) образцов цементного камня:

1-на не активированной воде без добавки, В/Ц=0,315 (состав №1); 2-на не активированном 0,1%-ном растворе жидкого стекла, В/Ц=0,28 (состав №5); 3-на 0,1%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 30 сек, В/Ц=0,315 (состав №6); 4-на 0,1%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 45 сек, В/Ц=0,3 (состав №7)

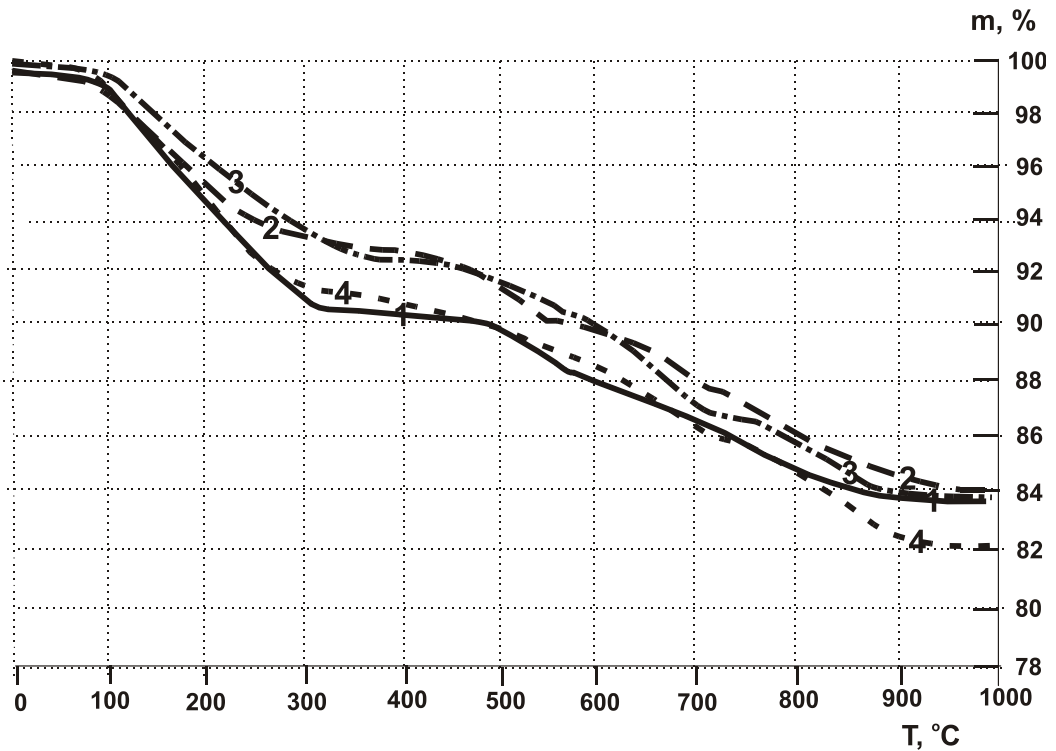


Рисунок Е.4 – Общий вид термогравиметрических кривых (ТГ) образцов цементного камня:

1-на не активированной воде без добавки, В/Ц=0,315 (состав №1); 2-на не активированном 0,1%-ном растворе жидкого стекла, В/Ц=0,28 (состав №5); 3-на 0,1%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 30 сек, В/Ц=0,315 (состав №6); 4-на 0,1%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 45 сек, В/Ц=0,3 (состав №7)

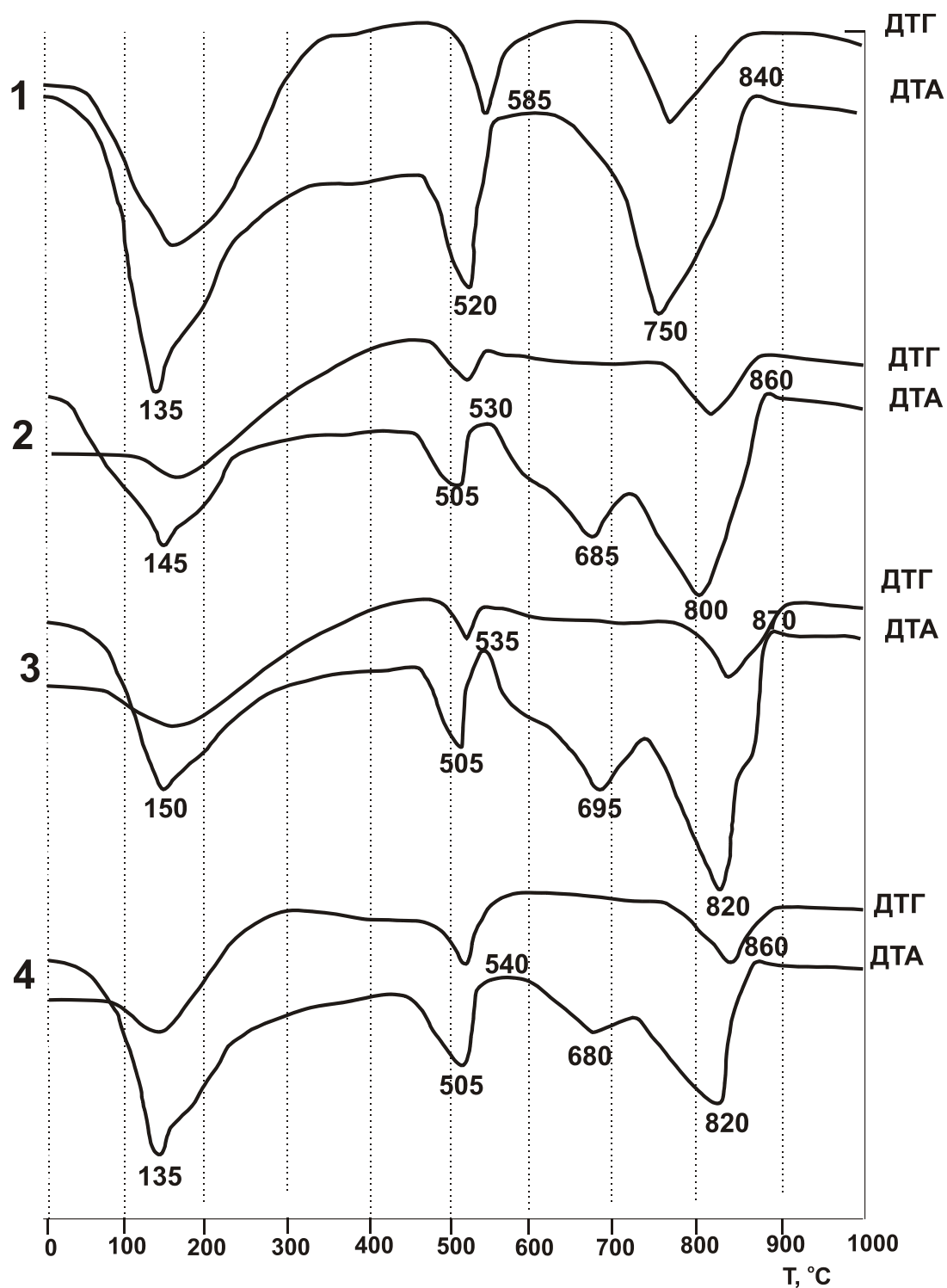


Рисунок Е.5 – Общий вид дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ, ДТА) образцов цементного камня:

1-на не активированной воде без добавки, В/Ц=0,315 (состав №1); 2-на не активированном 5%-ном растворе жидкого стекла, В/Ц=0,35 (состав №8); 3- на не активированном 5%-ном растворе жидкого стекла, В/Ц=0,315 (состав №9); 4-на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 30 сек, В/Ц=0,315 (состав №10)

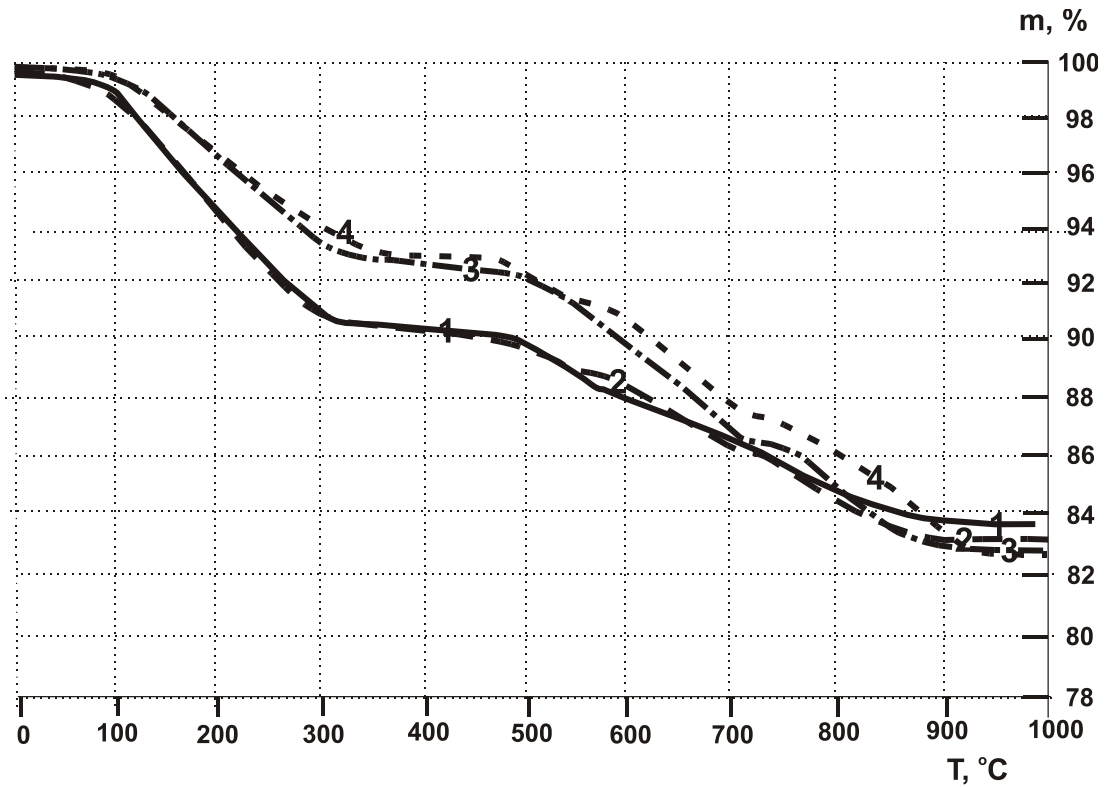


Рисунок Е.6 – Общий вид термогравиметрических кривых (ТГ) образцов цементного камня:

1-на не активированной воде без добавки, В/Ц=0,315 (состав №1); 2-на не активированном 5%-ном растворе жидкого стекла, В/Ц=0,35 (состав №8); 3- на не активированном 5%-ном растворе жидкого стекла, В/Ц=0,315 (состав №9); 4-на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 30 сек, В/Ц=0,315 (состав №10)

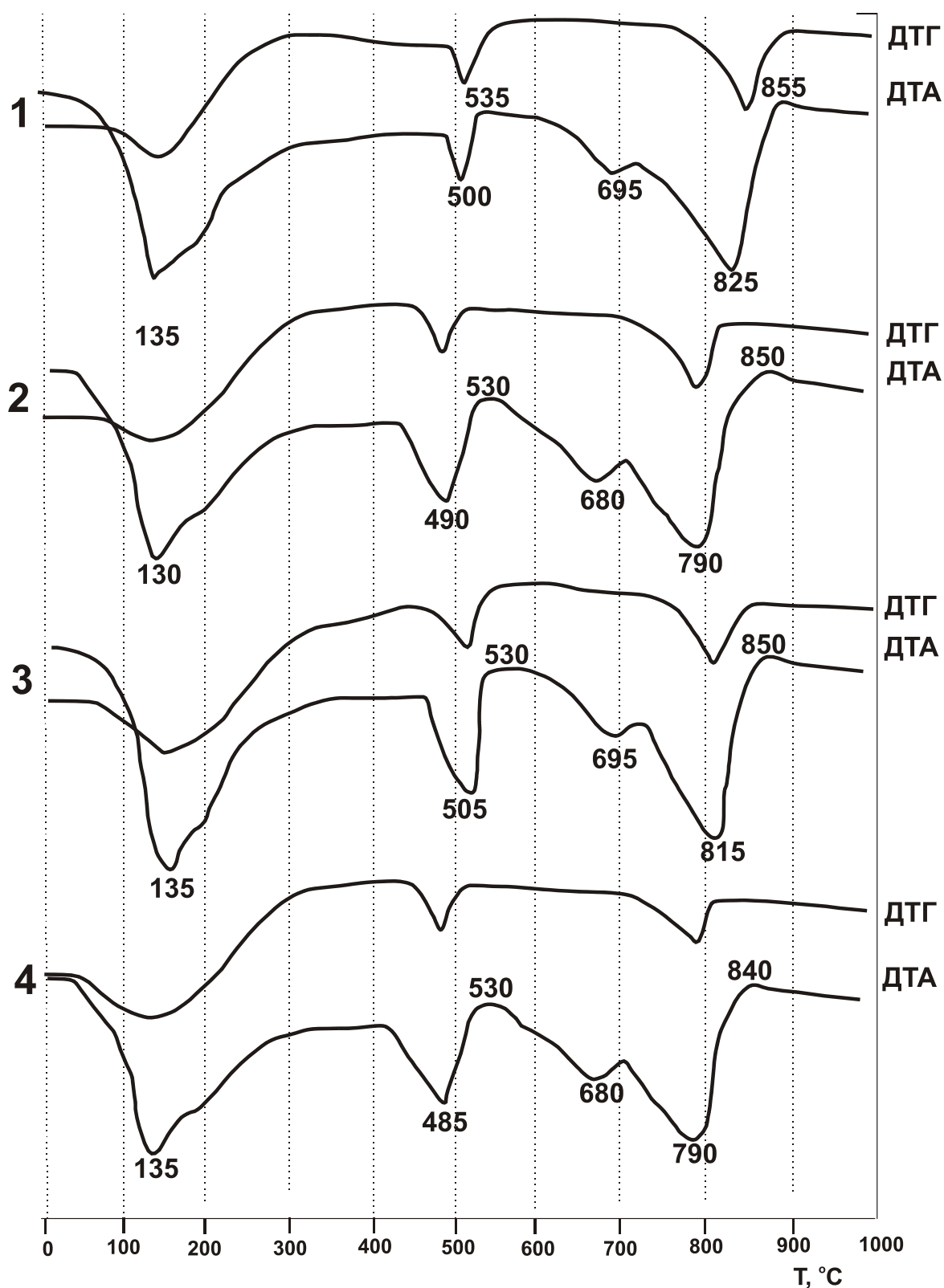


Рисунок Е.7 – Общий вид дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ, ДТА) образцов цементного камня:

1-на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 45 сек, В/Ц=0,3 (состав №11); 2- на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 60 сек, В/Ц=0,35 (состав №12); 3-на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 60 сек, В/Ц=0,315 (состав №13); 4-на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 90 сек, В/Ц=0,28 (состав №14)

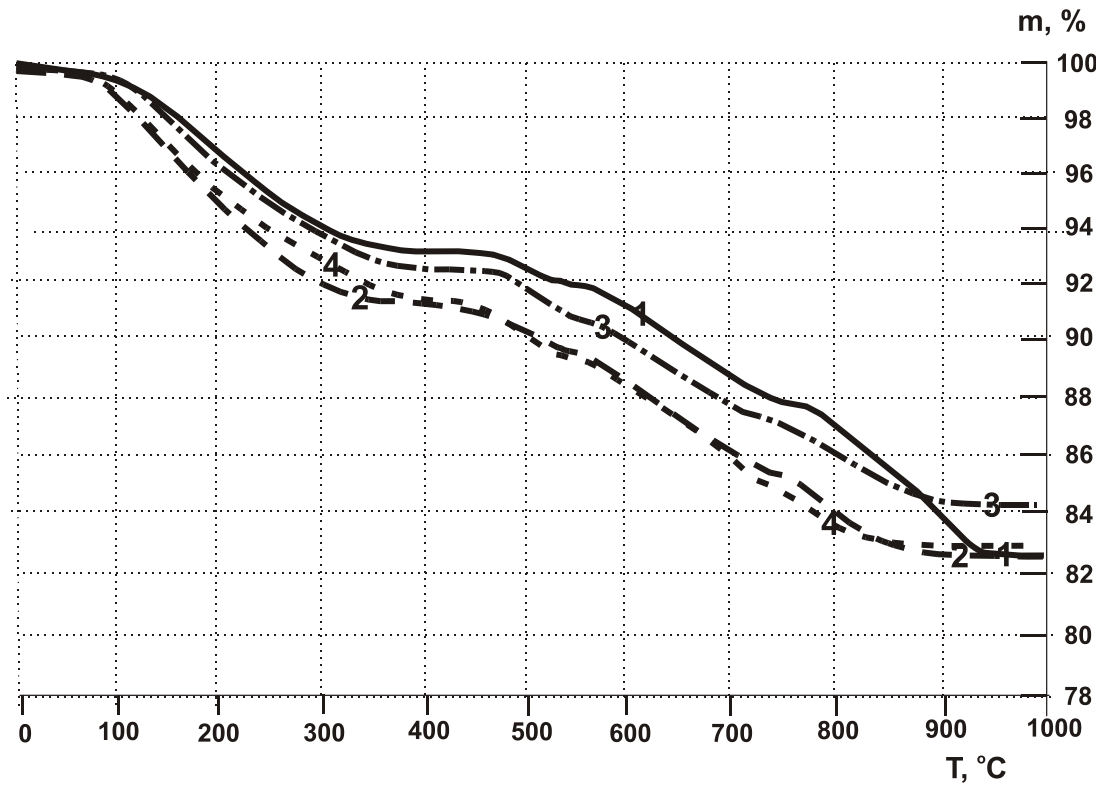


Рисунок Е.8 – Общий вид термогравиметрических кривых (ТГ) образцов цементного камня:

1-на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 45 сек, В/Ц=0,3 (состав №11); 2- на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 60 сек, В/Ц=0,35 (состав №12); 3-на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 60 сек, В/Ц=0,315 (состав №13); 4-на 5%-ном растворе жидкого стекла, активированном в течение 90 сек, В/Ц=0,28 (состав №14)

Приложение Ж

(обязательное)

Дифрактограммы образцов цементного камня, затворенного на активированных и не активированных растворах жидкого стекла различной концентрации

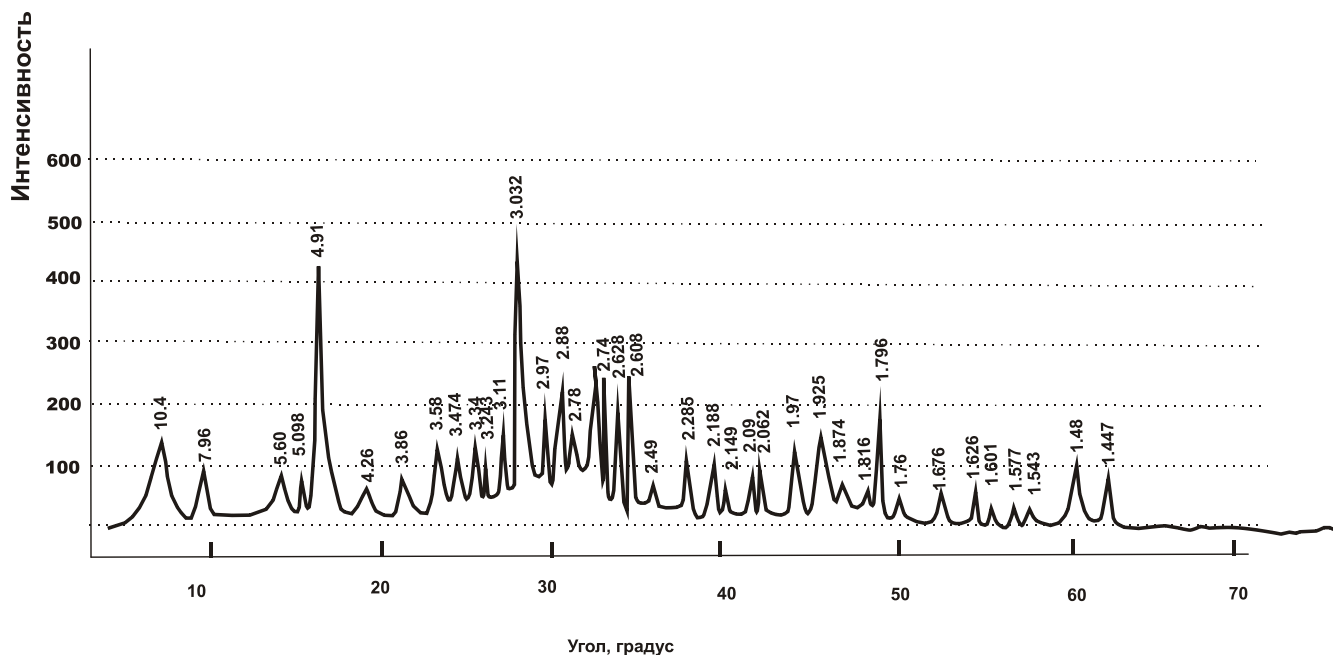


Рисунок Ж.1 – Дифрактограмма пробы цементного камня контрольного состава (без добавки и без активации)

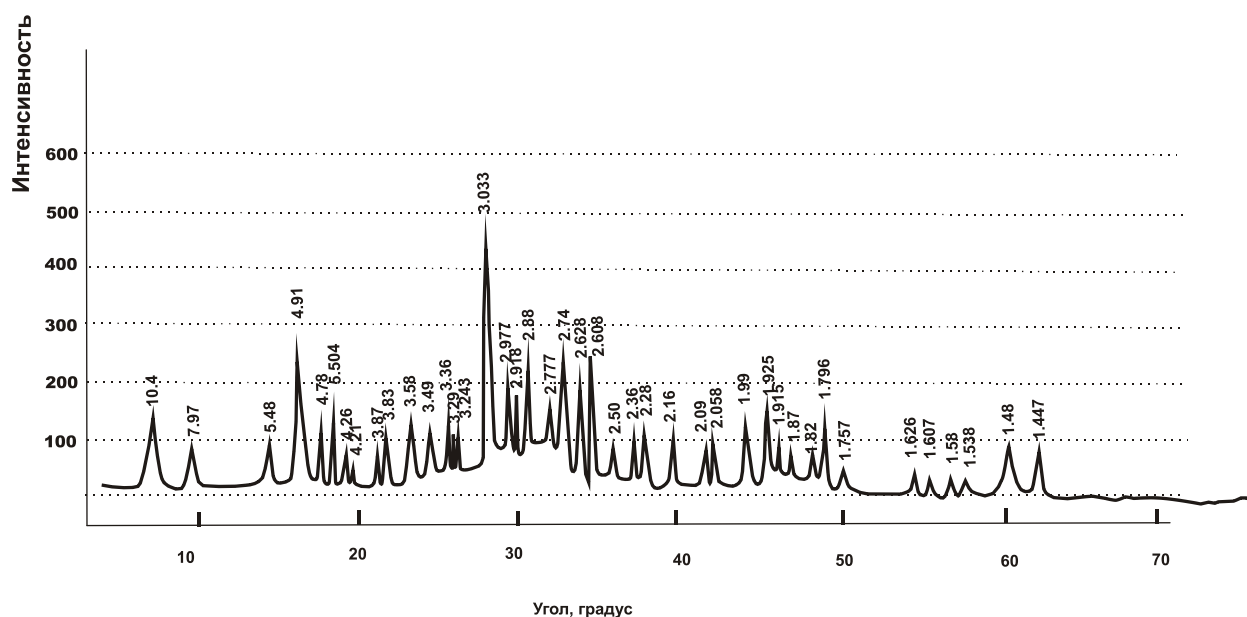


Рисунок Ж.2 – Дифрактограмма пробы цементного камня, приготовленного на не активированном растворе жидкого стекла 0,1-процентной концентрации

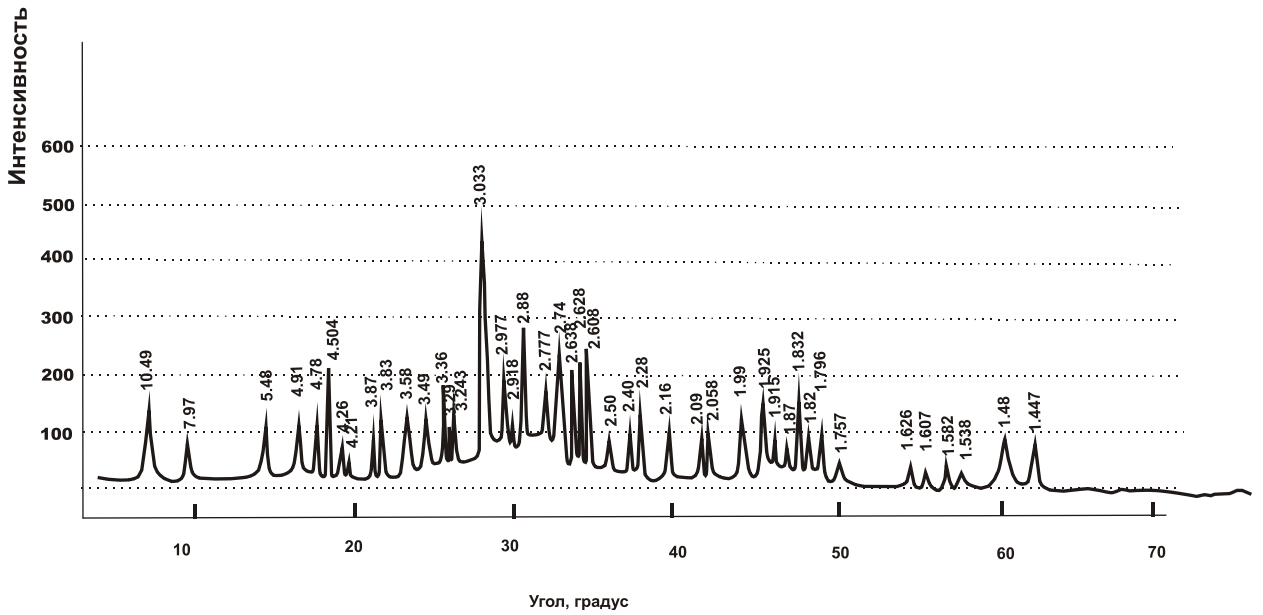


Рисунок Ж.3 – Дифрактограмма пробы цементного камня, приготовленного на 0,1-процентном растворе жидкого стекла, активированного в течение 45 сек

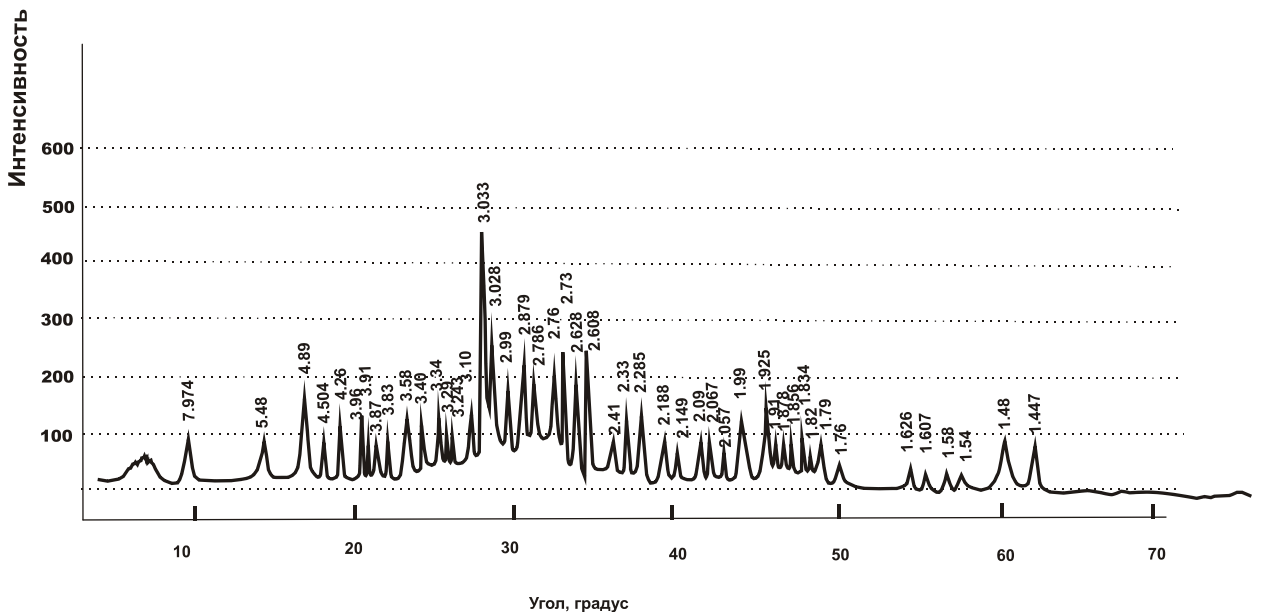


Рисунок Ж.4 – Дифрактограмма пробы цементного камня, приготовленного на не активированном растворе жидкого стекла 5-типроцентной концентрации

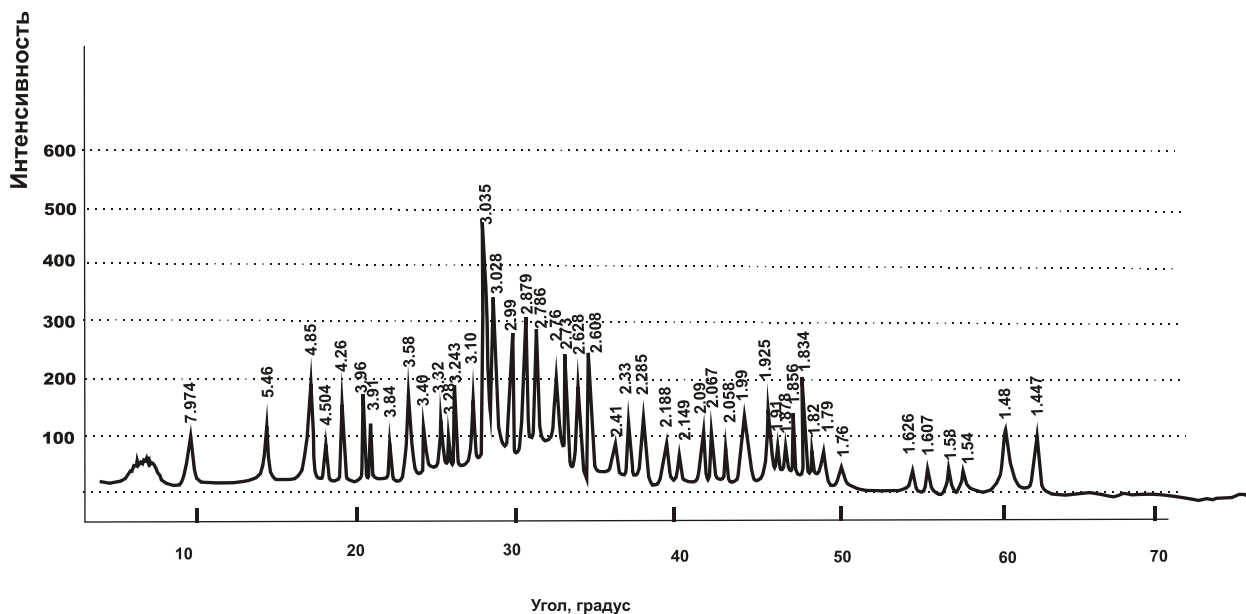


Рисунок Ж.5 – Дифрактограмма пробы цементного камня, приготовленного на 5-типроцентном растворе жидкого стекла, активированного в течение 45 сек

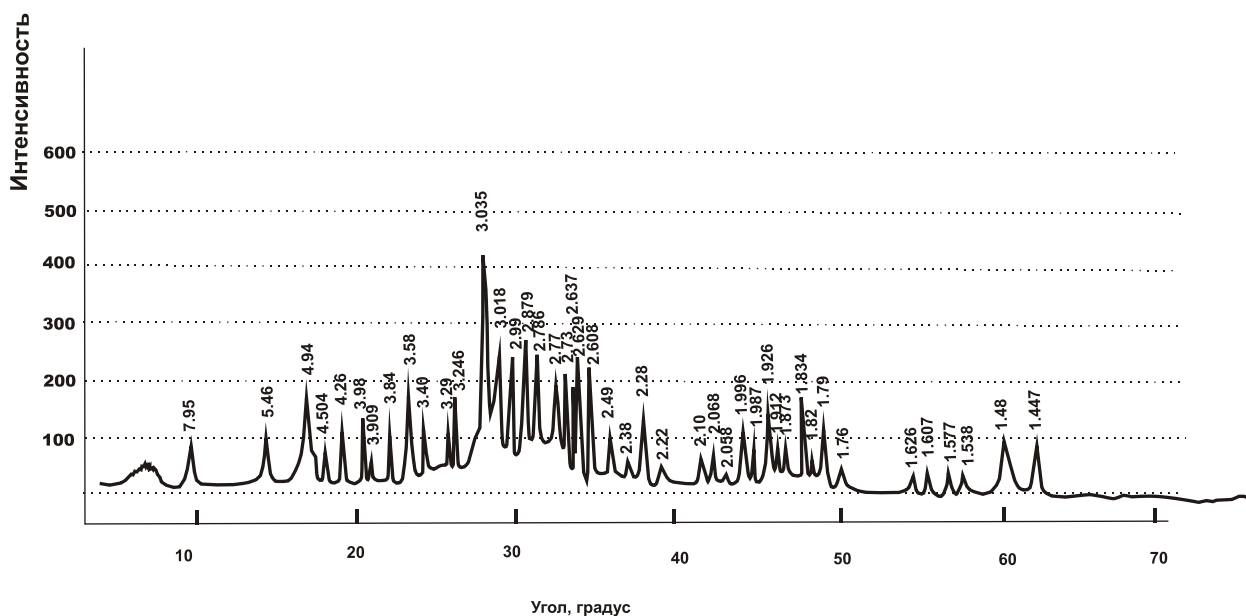


Рисунок Ж.6 – Дифрактограмма пробы цементного камня, приготовленного на не активированном растворе жидкого стекла 10-типроцентной концентрации

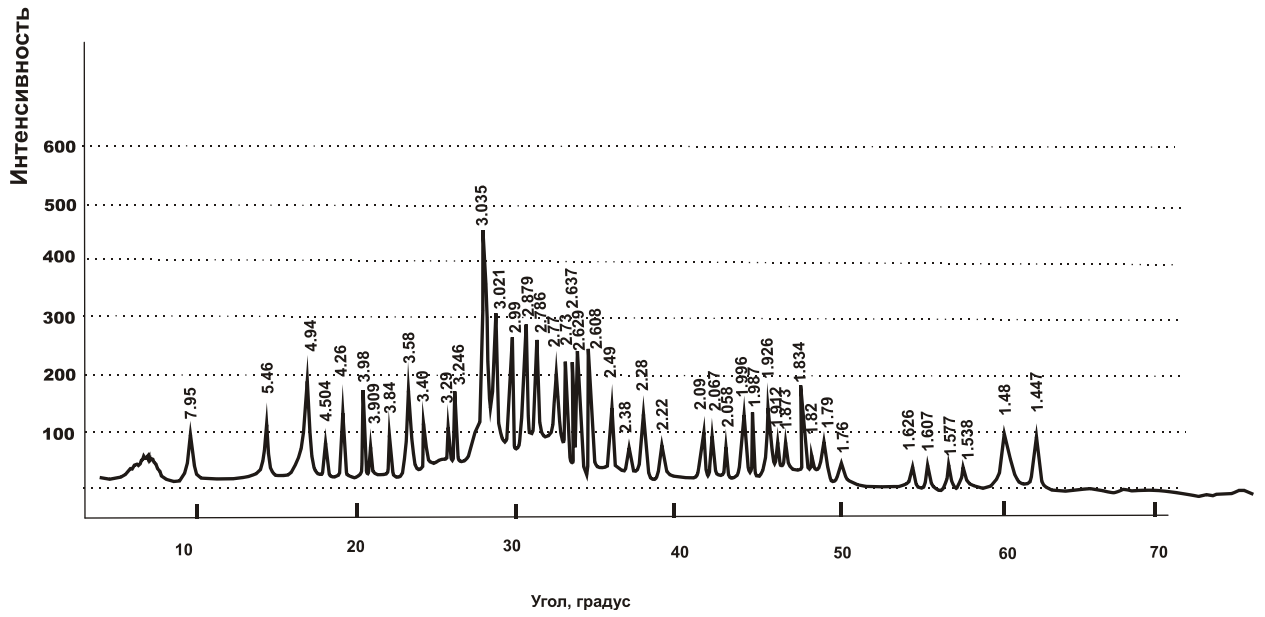


Рисунок Ж.7 – Дифрактограмма пробы цементного камня, приготовленного на 5-типроцентном растворе жидкого стекла, активированного в течение 90 сек

Приложение И

(обязательное)

Подбор составов мелкозернистых бетонов с органическими добавками

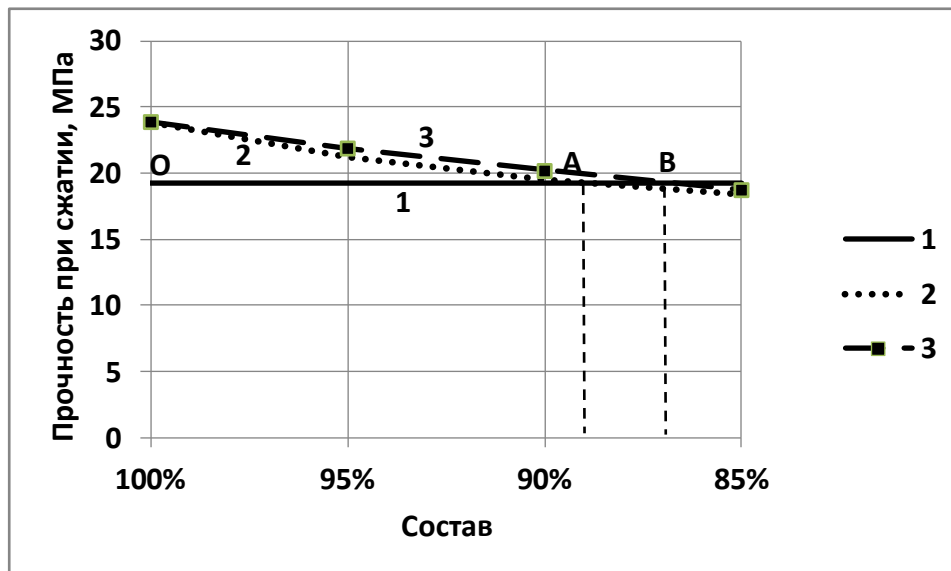


Рисунок И.1 – Результаты испытаний на прочность при сжатии составов мелкозернистого бетона: 1-марочная прочность для бетона М200; 2-бетон на не активированном растворе суперпластификатора С-3 (1% от массы цемента); 3-на ММА растворе суперпластификатора С-3 (0,005% от массы цемента, активация при частоте вращения ротора 3500 об/мин в течение 2 мин)

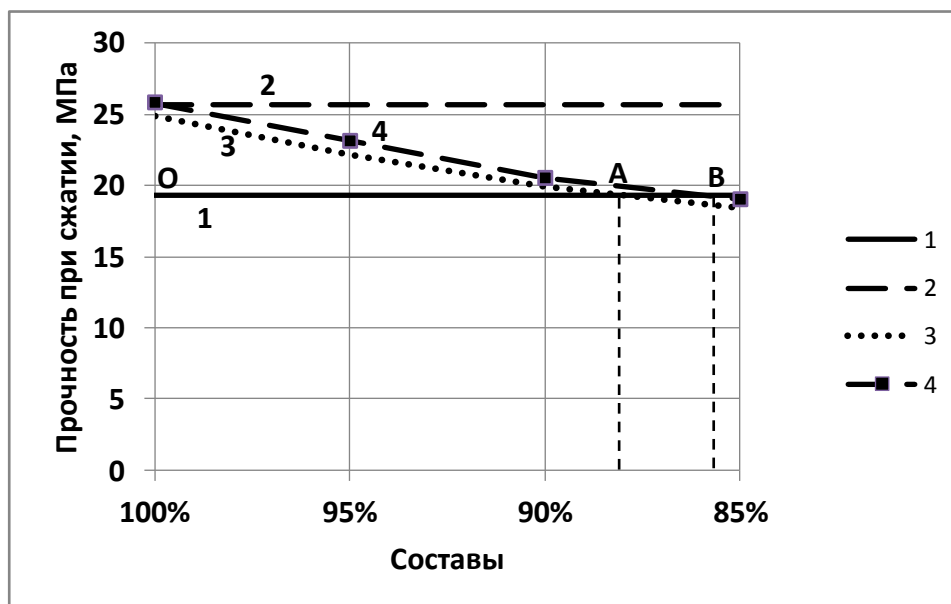


Рисунок И.2 – Результаты испытаний на прочность при сжатии составов мелкозернистого бетона: 1-марочная прочность для бетона М200; 2-марочная прочность для бетона М250; 3-бетон на не активированном растворе ПВА (10% от массы цемента); 4-на ММА растворе ПВА (0,05% от массы цемента, активация при частоте вращения ротора 3300 об/мин в течение 2 мин)

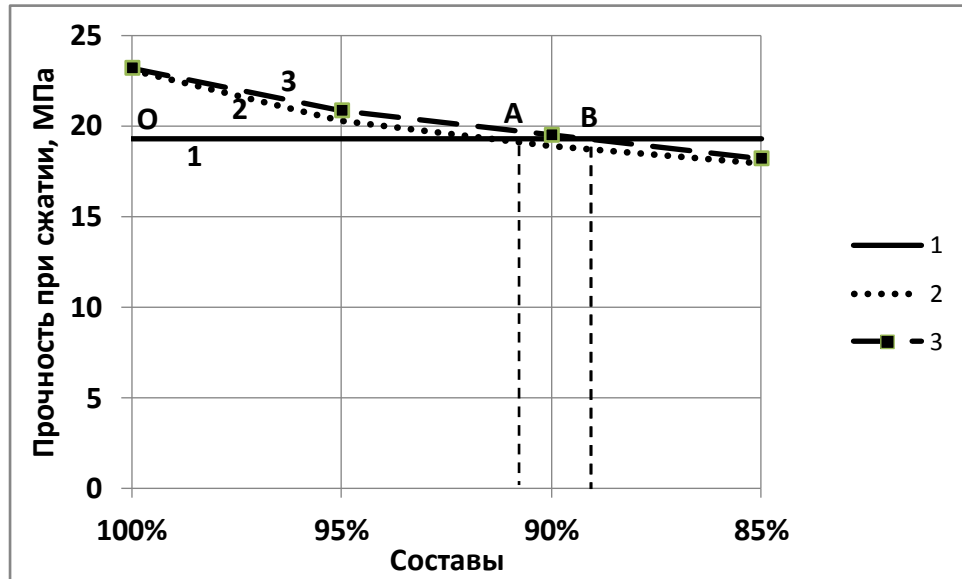


Рисунок И.3 – Результаты испытаний на прочность при сжатии составов мелкозернистого бетона: 1-марочная прочность для бетона М200; 2-бетон на не активированном растворе Na-КМЦ (1% от массы цемента); 3-на MMA растворе Na-КМЦ (0,012% от массы цемента, активация при частоте вращения ротора 3500 об/мин в течение 1 мин)

Приложение К

(обязательное)

Удельные текущие затраты на производство мелкозернистых бетонов

Таблица К.1 – Удельные текущие расходы на производство одного кубометра мелкозернистого бетона марки В7,5 на механомагнитоактивированном растворе хлорида кальция

Вариант без добавки				Вариант с добавкой без ММА			Вариант с добавкой и ММА		
Состав бетона	кол-во	цена за единицу	стоимость, руб.	кол-во	цена за единицу	стоимость, руб.	кол-во	цена за единицу, руб.	стоимость
Цемент, т	0,31	3400	1054	0,2976	3400	1011,84	0,2883	3400	980,22
Песок мелкий, м3	0,33	180	59,4	0,3347	180	60,24662	0,33823	180	60,882
Песок крупный, м3	0,33	213,84	70,5672	0,3347	213,84	71,57299	0,33823	213,84	72,327
Вода, т	0,12	14,69	1,7628	0,1111	14,69	1,631648	0,1197	14,69	1,759
Добавка, кг	0			8,9	1	8,928	0,28	1	0,288
Электроэнергия, кВт-ч									0,298
ИТОГО			1185,73			1154,22			1115,77

Примечание. Цена за единицу материала указана в ценах производителей 2014 г.

Таблица К.2 – Удельные текущие расходы на производство одного кубометра мелкозернистого бетона марки В7,5 на механомагнитоактивированном растворе тиосульфата натрия

Состав бетона	Вариант без добавки			Вариант с добавкой без ММА			Вариант с добавкой и ММА		
	КОЛ-ВО	цена за единицу	стоимость, руб.	КОЛ-ВО	цена за единицу	стоимость, руб.	КОЛ-ВО	цена за единицу, руб.	стоимость
Цемент, т	0,31	3400	1054	0,3007	3400	1022,38	0,2914	3400	990,76
Песок мелкий, м3	0,33	180	59,4	0,3335	180	60,0349	0,3371	180	60,669
Песок крупный, м3	0,33	213,84	70,567	0,3335	213,84	71,3215	0,3371	213,84	72,076
Вода, т	0,12	14,69	1,7628	0,1191	14,69	1,74955	0,1198	14,69	1,7594
Добавка, кг	0			0,9	45	40,5945	0,23	45	10,4904
Электроэнергия, кВт-ч									0,298
ИТОГО			1185,73			1196,08			1136,05

Примечание. Цена за единицу материала указана в ценах производителей 2014 г.

Таблица К.3 – Удельные текущие расходы на производство одного кубометра мелкозернистого бетона марки В15 на механомагнитоактивированном растворе суперпластификатора С-3

Состав бетона	Вариант без добавки			Вариант с добавкой без ММА			Вариант с добавкой и ММА		
	КОЛ-ВО	цена за едини- цу	стоимость, руб.	КОЛ-ВО	цена за едини- цу	стоимость, руб.	КОЛ-ВО	цена за едини- цу, руб.	СТОИМОСТЬ
Цемент, т	0,44	3400	1496	0,3894	3400	1323,96	0,3828	3400	1301,52
Песок крупный, м3	0,591724	213,84	126,534	0,6109	213,84	130,639	0,61342	213,84	131,174
Вода, т	0,15	14,69	2,2035	0,1499	14,69	2,2034	0,146	14,69	2,1440
Добавка, кг	0			3,9	18	70,092	0,0191	18	0,3445
Электроэнергия, КВт•ч									0,35
ИТОГО			1624.74			1526,89			1435,53

Примечание. Цена за единицу материала указана в ценах производителей 2014 г.

Таблица К.4 – Удельные текущие расходы на производство одного кубометра мелкозернистого бетона марки В15 на механомагнитоактивированном растворе карбоксиметилцеллюлозы

Состав бетона	Вариант без добавки			Вариант с добавкой без ММА			Вариант с добавкой и ММА		
	КОЛ-ВО	цена за единицу	стоимость, руб.	КОЛ-ВО	цена за единицу	стоимость, руб.	КОЛ-ВО	цена за единицу, руб.	СТОИМОСТЬ
Цемент, т	0,44	3400	1496	0,3982	3400	1353,88	0,3916	3400	1331,44
Песок крупный, м ³	0,5917	213,84	126,534	0,6076	213,84	129,92	0,61008	213,84	130,460
Вода, т	0,15	14,69	2,204	0,1381	14,69	2,0280	0,14595	14,69	2,1440
Добавка, кг	0			11,9	77	919,842	0,04699	77	3,618
Электроэнергия, кВт•ч									0,341
ИТОГО			1624,74			2405,68			1468,00

Примечание. Цена за единицу материала указана в ценах производителей 2014 г.

Таблица К.5 – Удельные текущие расходы на производство одного кубометра мелкозернистого бетона марки В15 на механомагнитоактивированном растворе поливинилацетатной эмульсии

Состав бетона	Вариант без добавки			Вариант с добавкой без ММА			Вариант с добавкой и ММА		
	КОЛ-ВО	цена за единицу	стоимость, руб.	КОЛ-ВО	цена за единицу	стоимость, руб.	КОЛ-ВО	цена за единицу, руб.	СТОИМОСТЬ
Цемент, т	0,44	3400	1496	0,3828	3400	1301,52	0,374	3400	1271,6
Песок крупный, м ³	0,5917	213,84	126,53	0,613421	213,84	131,1739	0,617	213,84	131,8877
Вода, т	0,15	14,69	2,2035	0,1309	14,69	1,9223	0,1498	14,69	2,2008
Добавка, кг	0			19,1	74,3	711,05	0,187	74,3	13,894
Электроэнергия, кВт•ч									0,341
ИТОГО			1624,74			2145,67			1419,92

Примечание. Цена за единицу материала указана в ценах производителей 2014 г.

Таблица К.6 – Удельные текущие расходы на производство одного кубометра мелкозернистого бетона марки В15 на механомагнитоактивированном растворе силиката натрия

Состав бетона	Вариант без добавки			Вариант с добавкой без ММА			Вариант с добавкой и ММА		
	кол-во	цена за единицу	стоимость, руб.	кол-во	цена за единицу	стоимость, руб.	кол-во	цена за единицу, руб.	стоимость
Цемент, т	0,43	3400	1462	0,3849	3400	1308,49	0,3784	3400	1286,56
Песок крупный, м ³	0,5538	213,84	118,423	0,5709	213,84	122,085	0,5734	213,84	122,609
Вода, т	0,205	14,69	3,01145	0,1948	14,69	2,8609	0,1948	14,69	2,8609
Добавка, кг	0			21,5	25	537,5	10,75	25	268,75
Электроэнергия, кВт•ч									0,478
ИТОГО			1583,44			1970,94			1681,26

Примечание. Цена за единицу материала указана в ценах производителей 2014 г.

Приложение Л

(справочное)

Акт о внедрении

«Утверждаю»

Ген. директор

ОАО «Ивановская

домостроительная компания»

Пыжиков А. Г.

« 4 » 06 2010 г.

Акт

Мы, ниже подписавшиеся, зав. лаб. ОТК Копосов И.А., ассистент кафедры «Производство строительных материалов» Стрельников А.Н., н.с. Базанов А.В., составили настоящий акт о том, что с 6 по 29 июля 2010 г. на пятом производстве ОАО «Домостроительной компании» г. Иванова были изготовлены бетонные смеси и изделия на их основе с применением для затворения механомагнитоактивированных водных систем с добавками тиосульфата натрия, хлорида кальция (разработчики составов и технологии Федосов С.В., Акулова М.В, Стрельников А.Н., Слизнева Т.Е., Падохин В. А., Базанов А.В.). Активации водных систем с неорганическими добавками проводилась в соответствии с разработанным технологическим регламентом. В качестве оборудования для активации использовался блок, включающий в себя роторно-импульсационный аппарат с регулируемой скоростью вращения ротора до 3500 об/мин, прибор для омагничивания воды заводского изготовления с постоянной напряженностью магнитного поля, подсоединенный к системе транспортных полимерных трубопроводов, емкость для жидкости. Подача компонентов в смеситель и перемешивание осуществлялась по общепринятой технологии. Было приготовлена опытная партия бетонной смеси, которая была использована для формования бетонных блоков. Установлено, что набор предел прочности при сжатии с 3% тиосульфата натрия и хлорида кальция от массы цемента бетона составил 6,66; 8,65; 14,14 МПа и 5,98; 9,37; 10,7 МПа соответственно времени твердения 7, 14 и 28 суток. На основе механомагнитоактивированных водных систем с добавкой тиосульфатом натрия и хлоридом кальция в количестве 0,03% от массы цемента образцы набрали прочность 5,69; 8,38; 12,86 МПа и 6,0; 9,9; 11,56 МПа соответственно времени твердения 7, 14 и 28 суток.

К.т.н., н.с.
ассистент каф. ПСМ

Стрельников

Базанов А.В.
Стрельников А.Н.

Зав. лаб. ОТК



Копосов И.А.

Приложение М**(справочное)****Патент на полезную модель****РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ****ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 136745**КОЛЛОИДНАЯ МЕЛЬНИЦА**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (RU), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № **2013118033**

Приоритет полезной модели **18 апреля 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации **20 января 2014 г.**

Срок действия патента истекает **18 апреля 2023 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.П. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **136 745** (13) **U1**(51) МПК
B02C 7/06 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ ОПИСАНИЯ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013118033/13, 18.04.2013.

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.04.2013

(45) Опубликовано: 20.01.2014 Бюл. № 2

Адрес для переписки:

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, ИГХТУ,
патентный отдел

(72) Автор(ы):

Падохин Валерий Алексеевич (RU),
Кочкина Наталия Евгеньевна (RU),
Слизнева Татьяна Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова Российской
академии наук (ИХР РАН) (RU),
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Ивановский государственный химико-
технологический университет" (RU)(54) **КОЛЛОИДНАЯ МЕЛЬНИЦА**

(57) Формула полезной модели

Коллоидная мельница, содержащая два соосно расположенных на полых валах с возможностью вращения в противоположные стороны дисковых ротора с чередующимися кольцевыми выступами и впадинами, нижний из которых выполнен с замкнутым боковым ограждением, которое вместе с диском имеет в поперечном сечении чашеобразную форму и внутренняя поверхность которого футерована резиной, имеющей в вертикальном сечении волнообразную форму, а верхний ротор размещен внутри ограждения нижнего ротора на полом вала, внутри которого размещены шелевидное сопло и тонкая стальная пластина, закрепленная напротив сопла и заостренная с двух противоположных сторон с линиями заточки, находящимися в одной плоскости с щелью сопла, и сильфон, размещенный вне зоны измельчения, снабженный фильтрующим элементом с наноразмерным сечением каналов, отличающаяся тем, что на плоской поверхности верхнего ротора радиально установлены лопажки, имеющие в вертикальном сечении прямоугольную форму, внутри полого вала на уровне верхнего ротора размещены кольцеобразные постоянные магниты, а резина, которой футерована внутренняя поверхность замкнутого бокового ограждения нижнего ротора, имеет магнитные свойства.

RU 136745 U1

RU 136745 U1

Приложение Н

(справочное)

Диплом



Список используемых сокращений

ГСАК	гидросульфоалюминат кальция
ГСК	гидросиликаты кальция
ДТГА	дифференциальный термогравиметрический анализ
ДТА	дифференциально-термический анализ
ДТГ	дифференциально-термогравиметрический анализ
ДЭС	двойной электрический слой
КМЦ	карбоксиметилцеллюлоза
МЗБ	мелкозернистый бетон
ММА	механомагнитная активация
ПВА	поливинилацетат
РПА	роторно-пульсационный аппарат
РФА	рентгенофазовый анализ
ТГ	термограмма (кривая изменения массы)
ТН	тиосульфат натрия
ХК	хлорид кальция
СН	фаза $\text{Ca}(\text{OH})_2$
С-S-H	фаза гидросиликатов кальция