

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВПО «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

Библиотека научных разработок и проектов НИУ МГСУ

Ю.М. Баженов, Л.А. Алимов, В.В. Воронин

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЕТОНОВ  
С НАНОМОДИФИКАТОРАМИ  
НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Москва 2013

УДК 691 (075.8)  
ББК 38.3 (973)  
Б16

СЕРИЯ ОСНОВАНА В 2008 ГОДУ

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор *С.И. Павленко*,  
заведующий кафедрой строительного производства и управления недвижимостью  
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»;

доктор технических наук, профессор *В.Ф. Коровяков*,  
заместитель директора ГУП НИИМосстроя;

доктор технических наук *В.В. Козлов*,  
профессор кафедры строительных материалов ФГБОУ ВПО «МГСУ»

*Монография рекомендована к публикации  
научно-техническим советом МГСУ*

**Б16** **Баженов, Ю.М.** Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов : монография / Ю.М. Баженов, Л.А. Алимов, В.В. Воронин ; М-во образования и науки Росс. Федерации, ФГБОУ ВПО «Моск. гос. строит. ун-т». Москва : МГСУ, 2013. 204 с. (Библиотека научных разработок и проектов НИУ МГСУ).

**ISBN 978-5-7264-0735-7**

Приведены принципы создания nanoорганоминеральных модификаторов на основе техногенных отходов (золы уноса, отвалных золошлаковых смесей, отсевов дробления горных пород, бетонного лома, торфяной золы и др.), подвергнутых механохимической обработке с применением активаторов нового поколения. Показана активная роль наномодификаторов в формировании структуры композитов гидратационного твердения за счет физико-химических процессов, связанных главным образом с перераспределением воды и формами ее связи в технологических смесях. Рассмотрены основные положения структурно-технологической теории бетона, включающие модели структурообразования и описание свойств бетонов и композитов с применением модификаторов на основе многотоннажных отходов. Доказано, что применение разработанных наномодификаторов на основе техногенных отходов целесообразно при производстве высококачественных морозостойких, трещиностойких, водонепроницаемых бетонов в сборных и монолитных железобетонных конструкциях.

Для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских организаций, предприятий строительной индустрии, а также для преподавателей вузов, докторантов, аспирантов, магистров и бакалавров.

**УДК 691 (075.8)**  
**ББК 38.3 (973)**

ISBN 978-5-7264-0735-7

© ФГБОУ ВПО «МГСУ», 2013

## Предисловие

Аналитические исследования литературы, авторских свидетельств и патентов в области использования отходов промышленности в технологии бетонов и модифицирования цементных систем показали эффективность использования многотоннажных отходов различных производств. Имеются предложения по применению таких отходов в виде заполнителей, наполнителей и модификаторов в технологии бетонов и композиционных вяжущих. Однако широкое использование отходов сдерживается вследствие их большой неоднородности по составу и строению, наличию вредных примесей, слабой химической активности и т.д. В связи с этим актуальна разработка принципов создания наноорганоминеральных модификаторов на основе техногенных отходов, включающая проектирование установок для активации компонентов в сухом виде и в жидкой среде и рассмотрение основных закономерностей свойств бетонных смесей и бетонов с наномодификаторами.

Авторы выражают благодарность аспирантам кафедры вяжущих веществ М.А. Суханову, С.В. Цыбакину, Ю.Ю. Дубровиной, М.А. Григорьеву, Н.П. Баранову, М.А. Краснову, С.И. Баженовой, А.А. Булдыжеву и И.В. Романову за участие в проведении экспериментальных исследований.

## Глава 1

# ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НАНОМОДИФИКАТОРОВ БЕТОНА НА ОСНОВЕ МНОГОТОННАЖНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Решение стоящих задач по жилищному и другим видам строительства требует создания и широкого применения новых материалов и технологий. Введение в технологию бетона эффективных модификаторов структуры и свойств, композиционных вяжущих веществ, тонкодисперсных добавок, волокнистых наполнителей и совершенствование, с учетом их воздействия на структуру, технологии бетонов, позволяют существенно повысить эксплуатационные свойства последних и получить новые перспективные виды. Большие возможности открывает применение в технологии бетона наноматериалов, то есть веществ размером от 1 до 100 нм, в которых изменение размеров частиц ведет к возникновению новых качеств материала. Наночастицы содержатся в ряде техногенных отходов, например, зола-унос, микрокремнезем, нанокремнезем, зола от сжигания рисовой шелухи. Комплексное использование таких техногенных отходов при формировании структуры бетона позволяет получать очень плотные и прочные материалы.

Анализ механизмов контактных взаимодействий в наполненных цементных системах позволяет наметить пути активации наполнителей с целью усиления их адгезии к связующему и повышения эксплуатационных свойств.

Все контактные системы делятся на равновесные и неравновесные. В равновесных системах химические потенциалы компонентов контактирующих фаз одинаковы, адгезионные связи локализуются на атомах у поверхности каждой фазы, взаимонасыщение свободных валентностей граничных атомов тел (при близости природы и свойств последних) не сопровождается разрывом межатомных связей в объеме каждой фазы.

В неравновесных системах на границе раздела протекает химическая реакция с частичным разрывом межатомных связей в объеме каждой фазы, образуются промежуточные соединения различных типов, происходит диффузия, растворение одной фазы в другой. При этом первоначальная граница между фазами размывается и часто формируется новая, например, между одной из фаз и слоем промежуточного химического соединения. При выборе

наполнителей и определении путей их активации предпочтительно стремиться к образованию химически неравновесных систем с высокой адгезионной прочностью.

Создание достаточно прочных адгезионных контактов в системе цемент – наполнитель возможно лишь в том случае, если поверхностная энергия наполнителя значительно выше, чем поверхностная энергия цемента. Этот вывод базируется на термодинамической концепции адгезии, в соответствии с которой основная роль в формировании адгезионной прочности отводится соотношению значений поверхностной энергии адгезива и субстрата. При этом поверхностная энергия адгезива меньше, чем у субстрата.

Для жидкостей эквивалентом понятия поверхностной энергии служит поверхностное натяжение, определяемое хорошо разработанными экспериментальными методами. О значении этой энергии для твердых тел можно судить только косвенно с помощью ряда расчетных методов или измерения некоторых механических свойств. Например, при оценке поверхностной энергии минералов распространены методы шлифования, сверления, царапания, затухающих колебаний. Применяют также методы, основанные на определении энергии разрушения, в основу которых положена теория Гриффитса.

Для оценки изменения поверхностной энергии при активации порошкообразных наполнителей интерес представляют методы, основанные на изучении смачивания в системе «твердое тело–жидкость», в частности метод определения критического поверхностного натяжения, который предполагает экспериментальное определение косинуса угла смачивания твердого тела в зависимости от поверхностного натяжения жидкости.

Интервал значений поверхностной энергии у разных материалов весьма широк: от 0,072 Дж/м<sup>2</sup> у воды при нормальной температуре до 1...2 Дж/м<sup>2</sup> у таких материалов, как алмаз или карбид кремния.

Пути физико-химической активации наполнителей в значительной мере вытекают из уравнения Дюпре – Юнга, учитывающего дополнительное влияние адсорбции паров и структурирующего эффекта твердой поверхности:

$$W_{\text{ад}} = W_{\text{т}} - W_{\text{т}}(m + \cos \Theta),$$

где  $W_{\text{ад}}$  — работа адгезии;  $W_{\text{т}}$  — свободная энергия твердого тела в атмосфере паров или газов.

Поверхностная энергия является составной частью полной энергии тела, которая определяется суммарным эффектом энергии колебания атомов, кинетической энергии хаотического поступательного и вращательного движения микрочастиц (молекул, атомов, ионов, свободных электронов и др.), потенциальной энергии взаимодействия этих частиц, энергии электронных оболочек атомов и ионов, внутриядерной энергии, энергии электромагнитного излучения.

В соответствии с уравнением Гиббса — Гельмгольца свободная удельная поверхностная энергия определяется по формуле

$$U = \sigma - T \delta \sigma / \delta T,$$

где  $U$  — полная поверхностная энергия;  $T \delta \sigma / \delta T$  — теплота образования единицы поверхности.

Для кристаллических тел удельная поверхностная энергия зависит от прочности решетки, а также от свойств среды, окружающей тело. Эффективным свойством активации наполнителей за счет увеличения поверхностной энергии является механохимическая обработка. Увеличение поверхностной энергии вызывается, прежде всего, разрывом межатомных связей. Это имеет место при дроблении, помоле, истирании твердых тел. Новые свежесформированные поверхности имеют значительно более высокую адгезионную активность. Особое энергетическое состояние новых поверхностей измельченных минеральных материалов (кварца, известняка, магнезита, гипса и др.) можно объяснить образованием большого количества ненасыщенных валентных связей. Так, при измельчении кварца в результате разрыва значительного количества связей Si — O на поверхности зерен образуются ионы  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ .

Определенный вклад в повышение активности кварцевого наполнителя при измельчении дает также его поверхностная аморфизация. Толщина поверхностного аморфизированного слоя измельченного кварца достигает 15...40 нм. При измельчении карбонатных материалов происходит глубокое нарушение их кристаллической структуры вплоть до частичной диссоциации с выделением  $\text{CO}_2$ .

Механические процессы при измельчении минеральных и органических материалов вызывают, наряду с увеличением их по-

верхностной энергии, рост изобарного потенциала порошков и, соответственно, их химической активности, что также способствует высокой адгезионной прочности при контакте их со связующими. Следует, однако, учитывать склонность порошков к быстрому дезактивированию на воздухе в результате высокой адсорбционной способности и взаимной компенсации образованных зарядов. Время существования в воздушной среде радикалов, возникающих при механохимической обработке, составляет всего  $10^{-3} \dots 10^{-6}$  с.

Адсорбция порошками паров влаги и углекислого газа из воздуха и насыщение некомпенсированных молекулярных сил приводят не только к «старению» поверхности наполнителя, но и служат дополнительным препятствием образованию надежных адгезионных контактов. В связи с этим механохимическая активация наполнителей эффективна в процессе измельчения техногенных отходов совместно со связующим. Положительный опыт такой активации минеральных порошков накоплен в технологии асфальтовых бетонов. Известно, что рост прочности полимерных композитов также достигается при механической обработке поверхности полимерного наполнителя в присутствии адгезива и мономера.

Активации адгезивной способности наполнителей за счет увеличения их свободной поверхностной энергии можно достичь воздействием электрического и магнитных полей, ультразвуковой обработкой, а также с помощью ионизирующих излучений.

Эффективным путем уменьшения межфазной поверхностной энергии является обработка наполнителей поверхностно-активными веществами (ПАВ). Необходимым условием эффективности ПАВ является их способность к хемосорбционному взаимодействию с поверхностью частиц наполнителя. В общем случае для минеральных наполнителей кислотного характера наиболее эффективным является ПАВ катионактивного типа, а основного — анионактивные.

Влияние адсорбционно-активной среды на разность межфазной поверхностной энергии без ПАВ и в присутствии ПАВ растет с повышением дисперсности наполнителя и его концентрации, что связано с увеличением межфазной поверхности и, соответственно, с избыточной поверхностной энергией.

Минимальное значение поверхностной энергии на межфазной поверхности раздела достигается при условии близости хи-

мического состава связующего и наполнителя. В соответствии с правилом Ребиндера межфазное поверхностное натяжение смачивающей жидкости тем ниже, чем меньше различие в полярности твердого тела и жидкости. Повышение химического сродства наполнителя к связующему может быть достигнуто модификацией его поверхности прививкой активных функциональных групп. Этот способ, нашедший применение для активации адгезионного взаимодействия полимеров, представляется перспективным и для неорганических наполнителей. Например, поверхность кварцевого песка, силикагеля в полимерных композитах часто модифицируют, используя их способность к реакции с различными силами и силиконами.

Одним из путей активации наполнителей является создание оптимального рельефа его поверхности. Увеличение шероховатости наполнителя не только способствует механическому «заклиниванию» связующего, но и повышает таким образом площадь поверхности контакта. Увеличение адгезионной прочности в этом случае идет за счет улучшения условий смачивания. Форма частиц и рельеф их поверхности зависит от типа помольного агрегата и природы материала. Так, при грубом помоле песка в вибромельнице крупные зерна получают округленными, а мелкие — более угловатыми. При измельчении в шаровой мельнице до размера частиц 0,5...0,6 мм преобладают круглые зерна. Дезинтеграторный помол преимущественно дает угловатые зерна песка.

Наряду с путями активации адгезионного взаимодействия наполнителей со связующим несомненный интерес представляют и способы активации наполнителей с целью интенсификации кристаллизации связующего. Применительно к цементным системам подложки из наполнителей более предпочтительны для образования зародышей гидратных новообразований, чем частицы исходного цемента. Двухмерные зародыши гидратов прочно фиксируются на поверхности наполнителя и интенсифицируют формирование структуры цементного камня в направлении, перпендикулярном поверхности частиц наполнителя. Зародыши кристаллов новообразований, образуемые на частицах исходного цемента, в результате их растворения смываются водой и оказываются в ней во взвешенном состоянии, что способствует организации случайной, неорганизованной структуры цементного камня.

Эффективность наполнителей как подложек направленного кристаллообразования увеличивается по мере повышения их дис-

персности, кристаллохимической близости к связующему, введения активирующих химических присадок. Такими активаторами могут служить преимущественно соли — сульфаты, фосфаты, фториды кальция и вещества, содержащие элементы высоких степеней окисления.

В настоящее время накоплены значительные залежи техногенных образований и отходов золошлаковых смесей, торфяных зол, камнедробления, отсеков дробления бетонного лома от сноса ветхих зданий и сооружений и т.п., которые занимают значительные территории и засоряют окружающую среду. Все эти отходы являются ценным вторичным сырьем, однако их использование сдерживается большой неоднородностью по составу и свойствам. Решение проблемы переработки и утилизации указанных отходов связано с разработкой научно обоснованных эффективных методов и технологии их активации, разработкой принципов создания наноорганоминеральных модификаторов на основе механохимической активации, созданием технологии их производства, включающей разработку установок для активации компонентов в сухом виде и в жидкой среде и разработку теории композиционных материалов.

Производство вяжущих веществ, в частности портландцемента, является энергозатратным. Для повышения эффективности производства цемента нашли применение каталитические добавки хлоридов, являющиеся солевыми промышленными отходами, содержащими соли Cl, F или S. Примером служит производство алинитового цемента, на изготовление которого экономится до 25 % топлива, также белитового цемента при температуре обжига 1000...1200 °С, получение глиноземистых огнеупорных цементов обжигом соответствующих смесей с  $\text{CaCl}_2$  и другими хлоридами. При этом происходит направленное легирование высокоосновных силикатов кальция путем замены нескольких атомов кислорода в элементарной ячейке минералов на некислородный анион Cl или S и получение новых минералов со смешанными анионами.

Эффективным также является использование механохимической активации портландцемента в сочетании с нанокапсуляцией, позволившей повысить его марку в 1,5...2 раза и улучшить все свойства бетонов на базе механохимически активированных цементов. Получение наноцементов открывает новые возможности энергосбережения, позволяя снизить содержание клинкерной части до 20...30 % за счет обеспечения высоких строительно-технологиче-

ских свойств цементов, содержащих значительные доли добавок на основе техногенных отходов. Экономическая эффективность производства малоклинкерных наноцементов определяется:

- снижением удельных затрат топлива на тонну цемента в 1,8...2 раза;
- повышением объема производства цементов при расширении и создании помольных производств в среднем в 2 раза;
- возможностью использования отходов производства: зол, шлаков, угледобычи;
- снижением в 2...3 раза выбросов углекислого газа в расчете на тонну произведенного цемента.

В настоящее время во всем мире из-за природных и техногенных катастроф, вооруженных конфликтов или в рамках реализации различных программ по утилизации отходов разборки зданий и сооружений в больших количествах образуется бетонный лом.

В соответствии со статистическими данными ежегодно в России образуется около 6 млн т отходов бетона и железобетона. В ближайшее время прирост объема бетонного лома при разборке зданий и некондиционных конструкций достигнет 15...17 млн т в год. Уже сейчас в отвалах скопилось такое количество вторичного сырья, утилизация которого позволит получить более 1,5 млн т металла и 40 млн т бетонного лома. Так, в одной Москве с 2005 по 2100 г. планируется снести более 1000 жилых кварталов старой постройки.

В настоящее время в связи с внедрением комплексов по разрушению бетонного лома, которые обеспечивают тщательную разборку зданий и сооружений при сносе, заключающуюся в отделении железобетонных конструкций от других материалов, появилась возможность получения дешевого материала для нового строительства в виде щебня для бетона. Но использование полученного продукта требует и необходимости появления нормативных документов, включающих требования к новому материалу и его технологический регламент. На основании исследований, проведенных в МГСУ, были впервые разработаны технические условия на щебень, получаемый при дроблении бетонных и железобетонных изделий сносимых зданий и сооружений — ТУ 5711-001-40296246—99.

Однако бетоны на таком сырье отличаются повышенными расходами цемента, трудностями прогнозирования их свойств, что связано, прежде всего, с большой неоднородностью по составу

ву и свойствам отходов промышленности, в том числе отвальных золошлаковых смесей, бетонного лома и т.д.

Лом тяжелого бетона может служить вторичным сырьем для производства заполнителя. При его дроблении образуются отсе-вы, количество которых достигает 20...30 % в зависимости от со-става бетона и его прочностных характеристик. Этот отсев целе-сообразно подвергать активации. Бетонный лом может проявлять вторичные (остаточные) вяжущие свойства, обусловленные при-сутствием в нем не полностью прогидратированных частиц клин-кера, количество которых в свежем бетоне из цементов типа ЦЕМ 1 достигает 15...25 %. При тонком помоле проявляются слабые вторичные вяжущие свойства, а также образуются гелеобразные волокнистые гидросиликаты кальция типа C-S-H.

Критерием качества отсева дробления бетонного лома как сы-рья для производства активного наполнителя является наличие на диаграммах рентгенофазового анализа (РФА) остаточных пиков белита (0,286 нм) и портландита (0,49 нм) и др. В отдельных слу-чаях лом из бетона, который содержит даже остаточные количе-ства алита и промежуточной фазы клинкера в виде стекловидно-го твердого раствора трехкальциевого силиката и алюмоферритов кальция, после механохимической активации может проявлять гидравлические свойства.

В настоящее время накоплены тысячи тонн золошлаковых отходов (ЗШО), которые могут быть эффективно использованы в техноло-гии бетонов.

По оценкам специалистов, затраты только на экологические платежи составляют 300...400 р. за каждую тонну заскладирован-ных на золоотвалах ЗШО. Под хранение ЗШО ТЭС в России от-чуждено 20 тыс. км<sup>2</sup> земельных участков, на которых хранится 1,3...1,5 млрд т золошлаков. Дополнительно к этому ежегодно электростанции производят до 30 млн т, из которых всего 3 млн т (10 %) используются для собственных нужд в стройиндустрии, промышленности строительных материалов, дорожном строи-тельстве и других отраслях промышленности. Экологически вред-ные щелочные растворы из хранилищ попадают в грунтовые и по-верхностные воды.

В развитых странах используется 70...95 % золошлаков от их выхода, а в Нидерландах и Дании 100 %.

В настоящее время энергетики включают затраты на транспор-тировку и хранение ЗШО в собственные нужды ТЭС и в тарифы

за электроэнергию, т.е. эти затраты в конечном итоге оплачивает налогоплательщик, общество. Однако экологический и экономический прессинг на энергетиков со стороны государства и общества будет нарастать и льготирование экологических платежей за счет потребителей электроэнергии будет снижаться. В Европе, к примеру, зола с угольных станций практически на 90 % используется в хозяйстве страны.

Области использования золы: добавки в бетон, раствор, цемент, силикатные изделия, производство кирпича, подземное и дорожное строительство. Основное направление — замена цемента. В Германии нет ТЭС без силосов для золы. Например, на ТЭС «Мольке» общий объем силосов 60 тыс. т, выход золы — 600 тыс. т/год. При ТЭС нет никаких отвалов золы. Диапазон цен на цемент и золу — основа интереса потребителя. Ни один производитель бетона в Германии не обходится без золы. В этой стране 3,1 млн т цемента заменяется золой, зола утилизируется экологически чистым методом. В результате экономятся ресурсы, энергия, необходимая для производства цемента, сокращен выброс  $\text{CO}_2$  на 3,1 млн т (при производстве 1 т цемента происходит выброс 1 т  $\text{CO}_2$ ), что очень существенно в свете требований Киотского протокола по снижению выбросов  $\text{CO}_2$ . Также окупаются затраты на силосы, транспорт, зарплату. Т.е. в Германии электростанция (ТЭС) — производитель продуктов, а не отходов.

В США строители законодательно обязаны применять золу ТЭС в бетонах и растворах. Нарушители подвергаются экономическим санкциям со стороны государства. Зачастую ТЭС доплачивает потребителю за забор золы. В Китае золошлаки ТЭС отпущаются потребителям бесплатно.

Состояние вопроса утилизации зол в России показывает, что зольность сжигаемого на ТЗЦ-22 (Московская обл.) угля составляет 20 %. После сжигания каждой тонны угля остается 200 кг золы и шлака. Остальное все сгорает. Золошлаковые материалы при помощи системы гидрозолоудаления сбрасывают на золовые карты, которые находятся в долине р. Москва. За 40 с лишним лет накопилось на картах порядка 6,0 млн тонн золы.

Золошлаковые продукты уже в виде паст, образовавшихся в отвалах после отсоса или испарения воды из суспензий, являются прогидратированным, а точнее, омытым водой материалом, приведенным, в соответствии с принципом Ле Шателье — Брауна, к равновесию с окружающими условиями (температурой, давлени-

ем и минимальной свободной поверхностной энергией) или к состоянию инертности. Слежавшиеся после длительного хранения эти продукты не могут быть эффективно использованы без дополнительной технологической обработки, т.е. вывода их из установившегося термодинамического равновесия.

Для бетонов с отходами промышленности неприемлемы зависимости и методы, применяемые для классических бетонов, так как они лишены оперативности, а значительное изменение свойств отходов промышленности требует постоянной корректировки, так как не учитывается полный комплекс факторов, влияющих на свойства бетонных смесей и бетона.

Исследование реологических свойств, раннего структурообразования, структуры и свойств системы «цемент — вода» с различным В/Ц показало, что все изучаемые параметры зависят от наличия трех основных фаз в этих системах: твердой, жидкой и газообразной. Количественное соотношение между этими фазами оказывает значительное влияние на формы связи воды в цементном тесте и тем самым на свойства смесей, а также на физико-химические процессы, проходящие при гидратации цемента.

Введенный в цементное тесто заполнитель, наполнитель или микронаполнитель существенно влияет на свойства бетонной смеси, например, уменьшает ее подвижность и сокращает период формирования структуры, причем тем в большей степени, чем выше содержание заполнителя или наполнителя и их удельная поверхность. Это аналогично уменьшению В/Ц, поэтому для расчета можно принять, что свойства бетонной смеси определяются несколько меньшим В/Ц, чем В/Ц затворения. Определить количество воды, отвлекаемое заполнителем, можно по изменению свойств бетонной смеси, введя понятие об эффективном или истинном В/Ц ( $W$ ), которое имело бы цементное тесто, если бы характеризовалось теми же свойствами, что и бетонная смесь (подвижностью, сроками схватывания и т.д.).

Введение в цементное тесто заполнителя при постоянном В/Ц приводит к возрастанию предельного напряжения сдвига системы, которое возрастает по мере увеличения объемной концентрации заполнителя и как следствие — утонения прослоек цементного теста между его зернами.

Это явление нельзя объяснить только отвлечением части воды затворения на образование адсорбционного слоя воды ( $B_{ад}$ ) на поверхности зерен заполнителя, имеющей по П.А. Ребиндеру [18]

физико-химическую связь с твердой фазой и составляющей не более 1 % массы заполнителя, так как водопотребность зерен песка в растворе составляет 6... 10 % от массы заполнителя и зависит от его удельной суммарной поверхности. Таким образом, количество воды, имеющей физико-механическую связь с материалом, можно трактовать как «количество воды, изменение которой вызовет изменение консистенции» бетонной смеси, оно в 7... 12 раз превосходит  $V_{ад}$ .

В системе цемент — вода кинетика гидратации цемента и тепловыделения при одинаковых условиях твердения определяются значением  $V/C$  затворения, и период формирования структуры в этом случае зависит только от  $V/C$ . Однако в бетонах эта закономерность не наблюдается: бетоны с одинаковыми периодами формирования структуры могут иметь различные значения  $V/C$  затворения, но все они имеют одинаковое условное  $V/C$  ( $W$ ) цементного камня, так как период формирования структуры у них одинаковый. Поэтому в качестве одной из характеристик и выбрано  $W$ , которое можно определить экспериментально по значению периода формирования структуры или рассчитать по формуле из условия, что водопотребность заполнителя  $V_{зап}$  выделяется из общего количества воды затворения  $V$  и учитывается как самостоятельная составная часть бетонной смеси:

$$W = (V - V_{зап})/C.$$

При этом в конце периода формирования структуры объемная концентрация цементного теста в бетонной смеси ( $C$ ) складывается из абсолютного объема цемента и воды, приходящейся на цемент, и рассчитывается по формуле

$$C = (C V_{ц} + V_{ц})/1000 = C / 1000 (V_{ц} + W),$$

где  $V_{ц}$  — количество воды, приходящейся на цемент;  $V_{ц}$  — удельный объем цемента.

К концу периода формирования структуры складывается своеобразная «матрица», в которой будет проходить дальнейшая гидратация цемента.

$C$  и  $W$  имеют конечные значения: объемная концентрация цементного теста в бетонной смеси может изменяться от 0 до 1, а условное  $V/C$  может быть в пределах от минимального, равного

0,876  $K_{н.г}$  до максимального, равного 1,65  $K_{н.г}$ , где  $K_{н.г}$  — показатель нормальной густоты цемента.

Это связано с тем, что заполнитель в бетонной смеси разделяет цементное тесто на микрообъемы — «структурные ячейки», часть воды затворения в которых адсорбционно связывается поверхностью заполнителя. Вокруг каждого зерна заполнителя образуется так называемый слой обмазки из цементного теста. Кроме того, в бетонах слитного строения цементное тесто заполняет пространство между зернами заполнителя.

После приготовления и укладки (уплотнения) бетонной смеси в цементном тесте, заключенном между зернами заполнителя, происходит седиментационное уплотнение под действием сил тяжести. Осевшее цементное тесто имеет неравномерное строение по высоте: внизу — более крупные частицы цемента,верху — более мелкие. Под заполнителем образуются полости, заполненные отслоившейся в результате седиментации водой. В этих полостях находятся также пузырьки вовлеченного в смесь воздуха.

В «структурных ячейках» создаются специфические условия, влияющие на кинетику структурообразования цементного камня в бетоне и выражающиеся в том, что первоначальное твердение бетона происходит при В/Ц, всегда меньшем, чем В/Ц затворения.

В этом случае выходом может стать получение на основе планирования эксперимента многофакторных математических моделей, используемых в управлении качеством бетона, которые более полно учитывают свойства, характерные особенности отходов промышленности и конкретные условия производства. Развитие метода математического моделирования требует одновременно совершенствования критериев оценки материалов для бетона с отходами промышленности, которые позволили бы получить более точные количественные зависимости «состав — структура — технология — свойства». Это возможно, только при формализации структуры бетона и установлении с помощью экспериментальных исследований количественных соотношений между характеристиками структуры бетонов и их свойствами.

Формализация структуры бетона, необходимая для построения математических моделей «структура — свойства», предусматривает установление трех аргументных характеристик, определяющих свойства бетона: объемной концентрации цементного камня в бетоне  $C$ , водоцементного отношения  $W$  в конце периода

формирования структуры и степени гидратации цемента  $\alpha$ , по которой оценивают гидратацию вяжущего и изменение прочности цементного камня в процессе твердения.

Величина  $S$  выражает соотношение между цементным камнем и заполнителем и может быть принята в качестве макроструктуры. Величины  $W$  и  $a$  совместно определяют объем пор в бетоне данного возраста, т. е. характеризуют микроструктуру бетона. Однако микроструктура включает также сведения о строении цементного камня, заполнителя и контактного слоя между ними. Поэтому важным является необходимость точной оценки свойств исходных материалов и выполнение всех технологических требований.

Величины  $S$  и  $W$  характеризуют не только структуру, но и состав бетона, поскольку объемную концентрацию заполнителя  $S$  и расход цемента  $C$  можно найти при помощи формул

$$S = 1 - C;$$
$$C = C/(V_{\text{ц}} + W),$$

где  $V_{\text{ц}}$  — удельный объем цемента.

Все это составило основу структурной теории, являющейся общей для тяжелых и легких бетонов, как и метод определения  $S$  и  $W$  — единый для бетонов на плотных и пористых заполнителях. Особенность структурной теории бетона, имеющей практическое значение, в том, что реологические и технические свойства бетонной смеси и физико-механические свойства затвердевшего бетона (прочностные, деформативные, морозостойкость, проницаемость, трещиностойкость) рассматриваются в зависимости от одних и тех же аргументных величин  $S$ ,  $W$  и  $\alpha$ .

Следовательно, для управления свойствами бетонной смеси и бетона, а также для оптимизации состава бетона, в том числе и с отходами промышленности, можно применять единые аргументные характеристики  $S$ ,  $W$  и  $\alpha$ , что позволяет широко использовать для этих целей компьютерные программы.

Зависимость свойство — структура может быть представлена в виде критериальной функции либо в форме многофакторной математической модели.

Критериями прочности и стойкости бетона удобно пользоваться, когда на основе предшествующего опыта достаточно строго определен выбор материалов (вяжущего, заполнителей) и свойства всецело зависят от структуры. В этом случае критерии

стойкости, например, позволяют прогнозировать морозостойкость бетона.

Многофакторные уравнения, получаемые математико-статистическим методом, могут включать наряду со структурными характеристиками также и характеристики свойств исходных компонентов (вяжущего, заполнителей, наполнителей); они используются для определения состава специальных бетонов, свойства которых зависят от структуры в не меньшей степени, чем от качества вяжущего и заполнителей.

Новые возможности для оценки длительно определяемых свойств, например, морозостойкости бетона, не только в образцах, но и в конструкциях, дают прогноз, базирующийся на структурной теории бетона. В этом случае для прогнозирования морозостойкости производственный бетон сличается с эталонным образцом по следующим показателям: идентичность по виду и структуре (объемная концентрация цементного камня, его водоцементное отношение, степень гидратации); идентичность технологических условий приготовления и уплотнения бетонных смесей, условий и времени твердения; идентичность однородности строения и свойств бетона.

При одинаковых материалах и технологических условиях показатели стойкости производственного бетона и эталонных образцов могут совпасть только при наличии тождественности их структур.

Разработанные способы оценки водопотребности заполнителей в бетонной смеси и структурообразования цементного камня, раствора и бетона дали возможность разработать метод оценки качества любых наполнителей и заполнителей из отходов промышленности и установить их влияние на свойства бетонных смесей и бетонов.

Для количественной оценки влияния отходов промышленности на свойства бетонных смесей и бетонов были введены понятия о коэффициентах, учитывающих их влияние на удобоукладываемость, морозостойкость, трещиностойкость, которые выражаются отношением изучаемого свойства к соответствующим значениям свойств эталонных бетонных смесей и бетонов.

Так как выявленные структурно-технологические характеристики являются общими для бетона и бетонной смеси, обеспечивающей получение бетона заданной структуры, то появилась возможность оптимизировать состав бетона исходя из зависимостей

типа состав — структура — свойства. Это создает основу компьютерного моделирования структуры и свойств бетонов с техногенными отходами. Например, принципом оптимизации является совместное рассмотрение многофакторных моделей, полученных на основе структурно-технологических характеристик с учетом влияния каждого компонента.

Структурные характеристики находят, решая совместно уравнения прочности и жесткости, жесткости и морозостойкости, жесткости и трещиностойкости и т.д. с помощью разработанных компьютерных программ.

В случае применения одних и тех же материалов для бетона (например на заводах сборного железобетона) можно пользоваться графическими методами решения. Для этого строятся необходимые геометрические образы (изолинии) поверхности отклика.

Определенные структурно-технологические характеристики позволяют с помощью критериальных зависимостей определить расходы материалов, обеспечивающих технологические свойства бетонных смесей и бетонов с применением техногенных отходов.

Многие известные строительные материалы, в том числе вяжущие, содержат наноструктуры, а в ряде случаев имеют наноструктурное строение. Известно, что нанотехнология позволяет создавать материалы с особыми свойствами путем целенаправленного управления на уровне отдельных атомов и молекул. Легирование цементных, гипсовых, известковых и других вяжущих органоминеральными добавками, пластификаторами, механическая активация вяжущих, различные приемы активации воды свидетельствуют о том, что нанотехнологии нашли применение в производстве бетонов. Применение наночастиц в долях процентов от общей массы бетона значительно улучшает прочностные характеристики, повышает общую плотность цементного камня и способствует улучшению эксплуатационных свойств бетона.

Основная прочность цементного камня обеспечивается кристаллами и сростками кристаллов образующихся гидратных новообразований, размеры которых находятся в пределах  $10^{-7}$ ... $10^{-9}$ м. В промежутках между кристаллами размещаются продукты гидратации, размеры которых меньше  $10^{-9}$ м. Они закупоривают свободное пространство, «склеивают» все новообразования воедино.

Результат этого «склеивания» двоякий. В такой твердеющей системе отмечаются два процесса: создание структуры и ее разрушение с последующим «залечиванием». И все это совершается на

атомно-молекулярном уровне. Непрерывность гидратационных процессов, накопление мелких субмикрорекристаллов приводят к необходимости учитывать также метастабильность образующейся структуры.

Действие модифицирующих добавок проявляется через химические процессы на поверхности твердой, жидкой и газообразной фаз. Адсорбционные слои модификаторов на поверхности твердой частицы выполняют важные и разносторонние задачи: задерживают рост кристаллов, влияют на их форму, модификацию, изменяют поверхностное натяжение, влияют на степень смачиваемости дисперсных частиц. В связи с этим в настоящее время уделяется большое внимание получению нанодобавок. Например, в качестве минеральных нанодобавок рассматриваются продукты молекулярной конденсации, способные самодиспергироваться в водной среде. К таким системам могут относиться гели различного происхождения — силикатные, глиноземистые, цеолитные.

Цеолиты — кристаллические водные алюмосиликаты щелочных или щелочноземельных металлов. Содержание в цеолитах активных оксидов натрия, алюминия и кремния обеспечивает им высокую гидравлическую активность и высокую адсорбционную способность.

Для получения цеолитного геля синтетический цеолит активировался мокрым помолотом в вибромельнице совместно со стабилизатором и после выдержки до полного гелеобразования переводился в коллоидное состояние. Для оценки влияния на гидратационные процессы полученный коллоидный нанопродукт вводился в состав цементного теста при  $V/C = 0,3$  в дозировках от 0 до 0,35 % от массы цемента. Определялась прочность при сжатии цементного камня. Введение добавок замедляет набор прочности в начальные сроки и приводит к повышению примерно на 40...45 % конечной прочности.

Применяемый сегодня в практике микрокремнезем является побочным продуктом производства кремния и ферросплавов, состоящим на 80...98 % из диоксида кремния аморфной модификации; частицы имеют сферическую форму со средним диаметром 200 нм; удельная площадь поверхности, измеренная методом адсорбции азота, составляет 15000...25000 м<sup>2</sup>/кг; удельная поверхностная энергия может достигать 18 кДж/кг, а число частиц в единице объема —  $10^{18}$  шт./м<sup>3</sup>.

Габариты наноразмерных частиц кремнезема на два порядка меньше размеров частиц микрокремнезема и составляют от 1 до 20 нм; удельная площадь поверхности наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$  может достигать 200000 м<sup>2</sup>/кг, а удельная поверхностная энергия — 250 кДж/кг. Это создает ситуацию, когда большинство связей атомов наночастиц выходит на поверхность, тем самым обеспечивая чрезвычайно высокую удельную поверхностную энергию, отнесенную к массе частиц.

В Воронежском ГАСУ в лабораторных условиях из химически чистого сырья золь-гель методом получены наночастицы  $\text{SiO}_2$  размером от 5 до 20 нм. Исходными компонентами для получения наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$  являлись силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) марки ХЧ, ГОСТ 4239-66; соляная кислота, марки ХЧ, ГОСТ 3118, дистиллированная вода, ГОСТ 6709. Была использована технологическая цепочка получения наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$ , включающая следующие этапы: растворение исходной соли силиката натрия в воде; синтез наноразмерного золя  $\text{SiO}_2$  методом прямого и обратного титрования соляной кислотой; созревание золя и получение качественного наноразмерного модификатора.

Расчеты показывают, что объем пространства, который может зонировать одна частица микрокремнезема, относительно мал по сравнению с ее собственным объемом — не более 15 %. Поэтому для зонирования фазообразования во всем объеме цементного теста содержится  $2 \cdot 10^{18}$  частиц что в пересчете на 1 м<sup>3</sup> камня составляет (при В/Ц=0,3) примерно 150...180 кг или 9—11 % от массы цемента. Это достаточно хорошо согласуется с экспериментальным определением оптимальной дозировки микрокремнезема в цементных бетонах (12—15 % от массы цемента). При этом в 1 м<sup>3</sup> цементной суспензии будет дополнительно «привнесено» примерно  $4 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup> площади поверхности раздела фаз и до 4 МДж поверхностной энергии. По расчетам объем пространства, который зонировать одна наноразмерная частица кремнезема, может быть не только сопоставим с ее собственным объемом, но и превышать его в 2...3 раза, поэтому для зонирования всего объема цементного теста необходимо (без учета агрегации частиц) введение до  $6 \cdot 10^{19}$  частиц, что в пересчете на 1 м<sup>3</sup> цементного камня составит (при В/Ц = 0,3) примерно 40...50 кг или 2,5...3 % от массы цемента. При этом в 1 м<sup>3</sup> цементной суспензии будет дополнительно привнесено до  $1 \cdot 10^7$  м<sup>2</sup> площади поверхности раздела фаз и до 12 МДж поверхностной энергии. С помощью метода Кифера — Джонсона опре-