

На правах рукописи



НЕЦВЕТ ДАРЬЯ ДМИТРИЕВНА

**НЕАВТОКЛАВНЫЙ ПЕНОБЕТОН
С КОМПЛЕКСОМ МИНЕРАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Нелюбова Виктория Викторовна

Официальные оппоненты: **Местников Алексей Егорович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный
федеральный университет
им. М.К. Аммосова», заведующий кафедрой
«Производство строительных материалов,
изделий и конструкций»

Стешенко Алексей Борисович,
кандидат технических наук,
ФГБОУ ВО «Томский государственный
архитектурно-строительный университет»,
доцент кафедры строительных материалов и
технологий

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»

Защита состоится « 20 » декабря 2019 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.014.07, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 242.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте http://gos_att.bstu.ru/dis\netsvet

Автореферат разослан « 25 » октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Д.Ю. Суслов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Решение проблемы оптимизации строительства и улучшения теплотехнических характеристик зданий и сооружений требует внедрения энергоэффективных строительных материалов, сочетающих многофункциональность и невысокую стоимость. К таким материалам относится неавтоклавный пенобетон, применяемый во многих регионах России с разными климатическими условиями.

Несмотря на высокие теплофизические характеристики неавтоклавного пенобетона, проблема получения прочного долговечного композита с оптимальной поровой структурой все еще актуальна. Получение высоких показателей качества ячеистого материала можно добиться комплексной модификацией смеси за счет использования активных минеральных компонентов, обеспечивающих с одной стороны увеличение стабильности и жизнеспособности ячеистобетонной смеси, а с другой – повышение комплекса физико-механических показателей качества готового массива.

Работа выполнена при финансовой поддержке: Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 7.872.2017/ПЧ; гранта президента РФ МК-5980.2018.8; ФЦП ИР № RFMEFI58317X0063.

Степень разработанности темы. В отечественной и зарубежной литературе достаточно подробно освещены аспекты и возможные способы повышения качества пенобетона неавтоклавного твердения. В частности, для этой цели показана возможность использования композиционных цементных и альтернативных бесцементных (гипсовых, геополимерных, высококонцентрированных и др.) вяжущих, введения дисперсных активных или инертных компонентов, применения химических стабилизаторов пены, комплексных способов поризации и др. Обоснована эффективность микроармирования ячеистых бетонов на основе различных вяжущих для снижения усадочных деформаций при твердении. Работами, выполненными ранее в БГТУ им. В.Г. Шухова, доказана возможность использования ультрадисперсных компонентов, полученных активацией природного сырья в воде с получением суспензии, в качестве активной добавки при получении ячеистых композитов различного типа твердения.

Тем не менее, несмотря на существенный объем эмпирических данных о влиянии состава пенобетона на его свойства, открытыми остаются вопросы комплексного воздействия композиций, включающих минеральные компоненты различного состава, дисперсности и морфоструктуры, на структурообразование пенобетона неавтоклавного твердения на всех технологических этапах его получения.

Цель и задачи работы. Целью работы является разработка научно-обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение неавтоклавного пенобетона с комплексом минеральных модификаторов, обладающего повышенными эксплуатационными свойствами при пониженном расходе цемента.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- обоснование возможности использования композиции из минеральных дисперсных (кварцевая суспензия, ангидрит) и волокнистых (базальтового или стекловолокна, отход производства минеральной ваты) компонентов как модификаторов ячеистобетонной смеси и пенобетона;
- изучение особенностей структурообразования при твердении вяжущего с комплексом модификаторов как матрицы ячеистого композита;
- выявление механизма стабилизации минерализованной пены с комплексом модификаторов;
- разработка составов и изучение свойств теплоизоляционного и конструкционно-теплоизоляционного пенобетона неавтоклавного твердения с комплексом минеральных модификаторов;
- подготовка нормативной документации для реализации теоретических и экспериментальных исследований. Промышленная апробация.

Научная новизна работы. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение неавтоклавного пенобетона с повышенными эксплуатационными свойствами за счет комплекса минеральных модификаторов различного состава и морфоструктуры. Модификаторы (кварцевая суспензия и ангидрит как дискретные компоненты; базальтовое или стекловолокно как протяженная структура) выступают регулятором процессов структурообразования ячеистобетонной смеси и пенобетона на ее основе за счет стабилизации массива на микро- и макроуровнях гетеропористой системы, что обеспечивает повышение ее структурной стойкости, а также формирование разноразмерных сферических и многогранных замкнутых пор. При этом полидисперсность твердой фазы многокомпонентной матрицы ячеистого композита и пуццолановая активность минеральных компонентов обеспечивают формирование плотнейшей упаковки частиц в межпоровом пространстве и упрочнение матрицы композита. Все это позволяет получить ячеистый массив с повышенными физико-механическими и технико-эксплуатационными свойствами.

Установлены закономерности влияния минеральной композиции из кварцевого модификатора, ангидрита и фибры на процессы гидратации и структурообразования при твердении цементного камня. Введение добавок при сниженном расходе цемента в зависимости от вида волокна обеспечивает: интенсификацию гидратации в ранние сроки на 30 %; увеличение подвижности цементного теста, выражаемой снижением начальной вязкости системы, на 10–20 %; уплотнение структуры затвердевшего камня при перераспределении пористости; изменение морфологии и состава цементирующих новообразований, что в совокупности обеспечивает повышение прочности вяжущего в 1,25 раза при пониженном на 20 % расходе цемента.

Предложен механизм стабилизации пены комплексом минеральных модификаторов, заключающийся в реализации адсорбционно-сольватного и структурно-механического факторов воздействия. Фибра как протяженная

структура при введении в пенную массу в результате процессов первичной адсорбции молекул воды на ее поверхности ввиду ее гидрофобности способствует формированию ламелей, выступающих барьерными каналами между пенными пузырьками, обеспечивая таким образом препятствие их коалесценции. Дисперсные частицы ангидрита и минерального кварцевого модификатора, ориентированно осаждаясь на границе раздела фаз, выступают твердым эмульгатором, обеспечивая уплотнение пенной пленки. Избыток твердых частиц модификаторов, не адсорбированных на пузырьках, за счет высокой дисперсности и повышенной плотности их упаковки способствует заполнению и сужению каналов Плато–Гиббса с образованием пробок в объеме пенной системы, что замедляет течение межпленочной жидкости, обеспечивая увеличение жизнеспособности пены.

Теоретическая и практическая значимость работы. Расширены и дополнены теоретические представления о начальном структурообразовании пенобетонов неавтоклавного твердения, получаемых на основе портландцемента, при введении регулятора – комплекса минеральных добавок, состоящего из кварцевой суспензии, ангидрита и волокна – обеспечивающего формирование стабильной гетеропористой полиморфной ячеистой структуры, а также интенсификацию твердения массива, уплотнение и упрочнение матрицы композита, что позволяет получать материалы с повышенными теплоизоляционными свойствами при сохранении требуемой прочности.

Разработаны составы теплоизоляционного и теплоизоляционно-конструкционного пенобетона неавтоклавного твердения со сниженным расходом цемента с использованием кварцевого модификатора, ангидрита и дисперсных волокон (базальтовой или стеклянной фибры), позволяющие получить изделия с марками по плотности D400–D600 и классами по прочности B1–B3,5.

Предложена модернизация технологии получения пенобетонных блоков неавтоклавного твердения с учетом использования комплекса минеральных модификаторов различной морфоструктуры.

Методология и методы исследования. Методология исследования основана на многофакторном анализе совместного функционирования элементов в системе «состав – технология – свойства». Для изучения сырьевых компонентов и ячеистых композитов на их основе применен комплекс методов исследования с использованием современного высокотехнологичного оборудования, что позволило получить обоснованные и достоверные результаты. Исследования базируются на физико-химических методах, включающих лазерную гранулометрию; калориметрию; реометрию с использованием ротационного вискозиметра; оптическую и электронную микроскопию; рентгенофазовый анализ и др. Стандартизированные характеристики готовых материалов определяли в соответствии с нормативными документами.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование возможности использования композиции из минеральных дисперсных и волокнистых компонентов как модификаторов ячеистобетонной смеси и пенобетона;
- механизм стабилизации минерализованной пены с комплексом минеральных модификаторов;
- закономерности влияния минеральной композиции из кварцевого модификатора, ангидрита и фибры на процессы гидратации и структурообразования при твердении цементного камня;
- структурные и реотехнологические особенности ячеистобетонной системы с использованием комплекса минеральных модификаторов как компонентов смеси;
- оптимальные составы, характеристики и технологические основы производства неавтоклавного пенобетона с комплексом минеральных модификаторов. Результаты апробации.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена выполнением экспериментальных исследований на высоком техническом уровне с учетом требований нормативной документации на современном аттестованном и поверенном оборудовании. Все результаты подкреплены существенным объемом теоретических и экспериментальных исследований. Полученные данные имеют высокую воспроизводимость и сходимость и не противоречат общепринятым данным и работам других авторов.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на: Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2016); Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы строительства и жизнеобеспечения: безопасность, качество, энерго- и ресурсосбережение» (Якутск, 2016); Международной научно-технической конференции молодых ученых (Белгород, 2016–2018); Международной научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона» (Саратов, 2017, 2018); Международном молодежном форуме «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2018); Международной научно-практической конференции «Инновации в строительстве – 2018» (Брянск, 2018).

Внедрение результатов исследований. Апробация технологии получения блоков из пенобетона неавтоклавного твердения с комплексом минеральных модификаторов в промышленных условиях осуществлялась на базе Опытного-промышленного цеха наноструктурированных композиционных материалов БГТУ им. В.Г. Шухова и на действующей линии по производству пенобетона на ООО «Экостройматериалы» (г. Белгород).

Для внедрения результатов работы разработаны следующие технические документы: рекомендации по использованию комплекса минеральных мо-

диффикаторов при производстве неавтоклавного пенобетона; стандарт организации СТО 02066339-038-2018 «Неавтоклавный пенобетон с комплексом минеральных модификаторов. Технические условия»; технологический регламент на производство блоков на основе неавтоклавного пенобетона с комплексом минеральных модификаторов.

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленного внедрения используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям 08.03.01 – «Строительство», 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов»; магистров по направлению 08.04.01 – «Строительство».

Публикации. Основные положения работы изложены в 13 публикациях, в том числе в 3 – в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; в 2 работах в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 1 монографии.

Личный вклад. Автором проведено теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение эффективности совместного использования дисперсных минеральных модификаторов и микроармирующих волокон при получении эффективных неавтоклавных ячеистых композитов. Выполнен комплекс экспериментальных исследований и последующая обработка и анализ полученных результатов. Принято участие в апробации результатов работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 241 странице машинописного текста, включающего 48 таблиц, 55 рисунков, список литературы из 299 источников, 7 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Неавтоклавные ячеистые бетоны, несмотря на значительный ряд положительных сторон, имеют недостатки, нивелирование и устранение которых позволит расширить спектр их применения и повысить качество при снижении затрат на производство. В качестве основных недостатков данных материалов следует рассматривать невысокую прочность и усадочные деформации, являющиеся факторами формирования «рваной» пористости и нарушения целостности матрицы композита, снижающих качество конечного материала.

Получение ячеистых материалов с оптимальной структурой возможно при контроле: формы пор и характера их внутренней поверхности; однородности распределения воздушных ячеек в объеме материала; толщины и плотности межпоровых перегородок; степени замкнутости ячеистой структуры и других факторов.

Регулирование указанных параметров возможно путем корректировки состава за счет использования различных добавок и модификаторов многофункционального действия, обеспечивающих стабилизацию системы в процессе ее поризации, а также формирование плотной прочной монолити-

зированной матрицы с распределенной гетеропористостью.

В связи с вышеизложенным, *научной гипотезой* исследования явилась возможность управления процессами структурообразования ячеистобетонной смеси и пенобетона на ее основе за счет использования дисперсных компонентов различного состава и морфологии как стабилизаторов на этапе приготовления смеси и интенсификаторов твердения матрицы, что позволит получать материалы с повышенными эксплуатационными свойствами при сниженных затратах на производство.

Сырьевыми компонентами для исследования были выбраны: цемент марки ЦЕМ I 42,5Н производства ЗАО «Белгородский цемент»; кварцевый песок Сенековского месторождения для получения кварцевой суспензии (КС); синтезированный ангидрит; в качестве активаторов твердения ангидрита использовались Na_2SO_4 и K_2SO_4 производства ООО «ГД Реахим»; микроармирующие волокна – базальтовая фибра производства ООО «Каменный век» (Московская область, г. Дубна) и стекловолокно производства ООО «Альянс – Строительные технологии» (Московская область, г. Дзержинский) длиной 12 мм; отход производства минеральной ваты марки СС-105 производства Izovol (Извол) (г. Белгород); в качестве пенообразующей добавки применялся протеиновый пенообразователь «Эталон» производства ООО «АИСТ». Для сравнения характеристик пенообразователя «Эталон» были выбраны протеиновые пенообразователи Foamix-C, Reniment SB31L, Greenfroth, Greenfroth V, высоко зарекомендовавшие себя в производстве неавтоклавного пенобетона.

На основании многокритериальной оценки качественных показателей пены на основе пенообразователей различного состава и производства по критериям технологичности (высокая кратность при оптимальной стойкости) и экономичности (стоимость) для работы выбран российский пенообразователь «Эталон».

Для проверки научной гипотезы в части стабилизирующего структурирующего действия комплекса минеральных модификаторов было изучено их влияние на свойства минерализованной пены. В качестве дисперсных добавок обосновано использование кварцевой суспензии (наноструктурированного вяжущего) и ангидрита, в качестве протяженных – базальтового и стекловолокна, а также отхода производства минеральной ваты.

Введение минеральных дисперсных компонентов приводит к увеличению стойкости пены: по сравнению с чистой пеной в 1,7 раза для кварцевой суспензии (КС); в 1,5 раза для ангидрита; в 2,5 раза для совместного использования КС и ангидрита (таблица 1). Падение кратности минерализованной пены при введении добавок обусловлено увеличением плотности суспензии.

Введение фибры незначительно влияет на кратность пен, но способствует увеличению ее стойкости во времени: на 30 % при использовании базальтового волокна и на 20 % – в случае стекловолокна. Отход минеральной

ваты снижает кратность пенного столба в 1,7 раза и стойкость на 10 %. Это связано с недостаточным распушением фибры по объему жидкой фазы с формированием «ежей» (скопление волокна) (рисунок 1, а).

Таблица 1 – Свойства пен в зависимости от вида стабилизирующего компонента

Добавки	Кратность, раз	Стойкость, мин
Чистая пена	20	100
КС	15	170
Ангидрит	16	150
КС и ангидрит	15	250
Базальтовая фибра	20	130
Стекловолокно	19	120
Отход производства минеральной ваты	12	50
КС, ангидрит, базальтовая фибра	17	260
КС, ангидрит, стекловолокно	17	260
КС, ангидрит, отход	18	250

Увеличение стойкости пены в присутствии дисперсных компонентов (кварцевой суспензии и ангидрита) обусловлено реализацией механизма эмульгирования твердыми веществами, а именно, утолщением пленки на поверхности пенного пузырька за счет адсорбции твердых дисперсных частиц на поверхности раздела фаз и обволакивании воздушного пузырька, препятствуя, таким образом, их коалесценции и разрушению пены в целом.

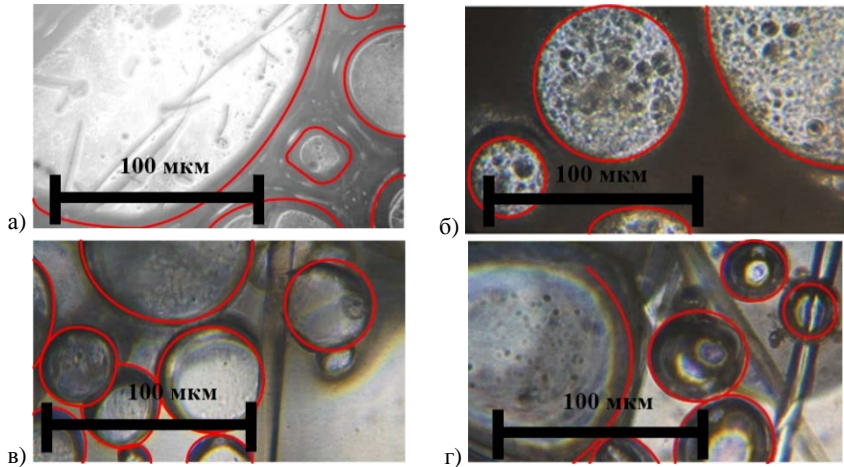


Рисунок 1 – Макроструктура пены:

а – с отходом минеральной ваты; б – с кварцевой суспензией и ангидритом;
в – с базальтовой фиброй; г – со стекловолокном

При этом избыток твердой фазы, не осевшей на поверхности пузырька из-за высокой ее концентрации, обеспечивает закупорку свободного пространства (каналов Плато–Гиббса) с формированием плотнейшей упаковки твердых частиц в межпузырьковом пространстве ввиду их полидисперсности, что в комплексе обеспечивает существенную стабилизацию пенной

структуры с увеличением срока ее жизни (рисунок 1, б).

В случае волокнистых наполнителей повышение стабильности пены связано с изменением геометрии формируемых межпленочных поверхностей и каналов сочленения пузырьков и, как следствие, корректировки траектории истечения жидкости по поверхностям: фибра располагается в пространстве между пузырьками, обеспечивая их скопление и уплотнение в объеме (рисунок 1, в, г).

При этом за счет гидрофобной поверхности фибры, при введении протяженной волокнистой структуры в объем пены ввиду наличия свободной воды как дисперсионной среды в результате сольватации вокруг волокна формируются своеобразные каналы (ламели), выступающие структурным фактором стабильности пены за счет препятствия слияния пузырьков.

Таким образом, введение комплекса дисперсных (ангидрита и кварцевого модификатора) и протяженных (базальтового или стекловолокна) компонентов обеспечивает повышение стабильности пены и ее жизнеспособности во времени, оказывая комплексное стабилизирующее действие.

Ввиду многочисленных противоречивых данных о стойкости фибры различного состава в среде твердеющего цемента, была изучена их щелочестойкость. Согласно полученным данным, фибра различного состава отличается достаточной стойкостью в цементном молочке, что выражается незначительной потерей массы исходного волокна после выдержки в агрессивной среде (таблица 2).

Таблица 2 – Показатели щелочестойкости фибры

Вид фибры	Потеря массы, %
Стекловолокно	5,0
Базальтовое волокно	3,2
Отход производства минеральной ваты	9,6

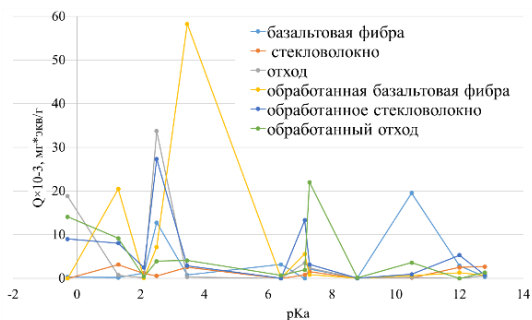


Рисунок 2 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности волокна

Минимальная потеря массы в случае базальтовой фибры связана с наращиванием массы волокна в результате формирования кристаллических новообразований второй генерации на его поверхности по механизму эпитаксии. При этом частичное взаимодействие базальтовых и стеклянных волокон с компонентами щелочного раствора способствует перераспределению активных центров на ее поверхности (рисунок 2) и обеспечивает увеличение кислотных брэнстедовских центров, отвечающих за формирование устойчивых связей на границе «волокно – цементная матрица», в 4,7 и 5,5 раза соответ-

ственно.

Существенная потеря массы при использовании отхода минеральной ваты обусловлена геометрическими особенностями волокнистого компонента (утолщения в отдельных зонах, снижение диаметра по длине и др.): происходит «сглаживание» и устранение наростов. При этом «баланс активности» (общая концентрация активных центров) фибры практически не изменяется. Полученные данные позволяют прогнозировать высокую адгезию фибры к цементной матрице.

Для подтверждения упрочняющей функции комплекса минеральных модификаторов было изучено влияние компонентного состава вяжущей системы как матричной основы пенобетона на ее свойства. По предварительным исследованиям установлен порог концентраций добавок в составе комплексного вяжущего: кварцевая суспензия вводилась в систему в количестве 20 % по сухому веществу взамен массы цемента, ангидрит – 5 % от массы цемента, калиевый или натриевый активатор твердения – 1 % от массы ангидрита.

Введение сульфатных активаторов сокращает сроки схватывания теста, что связано с их функцией ускорения твердения за счет интенсификации растворимости соединений и коллоидации теста в присутствии добавок (таблица 3).

Таблица 3 – Свойства цементного теста и камня в зависимости от состава

№ п/п	Состав	Сроки схватывания, мин		Тепловыделение при гидратации, Дж/г	Прочность на сжатие, МПа
		начало	конец		
1	Цемент без добавок	210	275	300,55	58,3
2	Цемент с Na ₂ SO ₄	200	265	295,89	59,8
3	Цемент с K ₂ SO ₄	170	240	305,14	58,9
4	Цемент с ангидритом	90	180	277,72	61,4
5	Цемент с ангидритом и Na ₂ SO ₄	90	180	284,61	62,5
6	Цемент с ангидритом и K ₂ SO ₄	85	165	302,59	61,8
7	Цемент с КС	210	280	243,96	66,8
8	Цемент с КС и Na ₂ SO ₄	120	215	240,03	68,5
9	Цемент с КС и K ₂ SO ₄	105	170	244,51	67,5
10	Цемент с КС и ангидритом	130	230	239,45	70,1
11	Цемент с КС, ангидритом и Na ₂ SO ₄	150	230	229,54	71,8
12	Цемент с КС, ангидритом и K ₂ SO ₄	145	210	246,03	70,8

Ангидрит также обеспечивает ускорение схватывания цементного теста (в 2,3 раза), что обусловлено активацией кристаллизации ангидрита в присутствии щелочного компонента цемента (свободного гидроксида кальция),

формируемого при его гидратации. Использование комплекса дисперсных модификаторов с добавкой сульфатного активатора приводит к сокращению начала схватывания (в 1,4 раза). С технологической позиции сокращение сроков схватывания цементного теста при использовании минеральных компонентов позволит дополнительно стабилизировать ячеистобетонную смесь, что снизит возможность усадки массивов при твердении матрицы, а также сократить длительность технологического цикла получения ячеистых бетонов.

Введение добавок оказывает незначительное влияние на кинетику тепловыделения при гидратации цемента в первые 72 часа твердения, однако, суммарное тепловыделение вяжущих отличается: отмечается снижение выделившейся теплоты в среднем на 20–25 % для составов, содержащих кварцевую суспензию, что обусловлено не влиянием добавок на гидратационные процессы, а сокращением доли цемента в смесях при его замене на кварцевый модификатор.

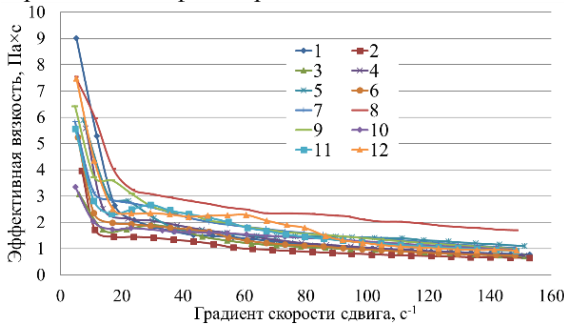


Рисунок 3 – Реограммы цементного теста в зависимости от состава (№ составов по таблице 3)

Анализ реологии цементного теста (рисунок 3) позволяет сделать следующие выводы: введение дисперсных компонентов в отдельности приводит к загущению смеси, что связано с увеличением доли твердой фазы в системе и нехватки дисперсионной среды как технологической «смазки». Ис-

пользование комплекса добавок совместно с активаторами твердения снижает начальную вязкость системы, что обусловлено спецификой минерального модификатора: высокой концентрацией твердой фазы при минимально допустимой влажности. При этом дисперсная фаза является по сути инертным по отношению к воде компонентом. Ангидрит, вводимый в систему, не является гидратным вяжущим. Все это в совокупности приводит к формированию системы с высокой долей твердой фракции.

Согласно полученным данным, характер набора прочности практически идентичен и не зависит от состава вяжущего (рисунок 4): происходит плавный рост прочности в течение всего срока твердения с набором порядка 50 % от конечного значения в первые 3 суток. Однако, в последующие 14 суток происходит резкий рост прочности, конечное значение которой в случае комплекса дисперсных модификаторов (КС и ангидрита) превосходит исходный цемент более, чем на 20 %.

Увеличение прочности цементного камня с дисперсными компонентами обусловлено рационализацией состава новообразованной фазы и оптимиза-

цией микроструктуры матрицы: добавки приводят к увеличению доли кристаллического вещества в структуре затвердевших систем, состоящего из портландита и гидратных соединений различного состава и основности (рисунк 5); обеспечивают консолидацию новообразованного вещества на поверхности кварца и портландита, выступающих подложкой для кристаллизации цементирующих компонентов, а также уплотняют структуру консолидированной матрицы с перераспределением пористости в сторону нанометрового диаметра.

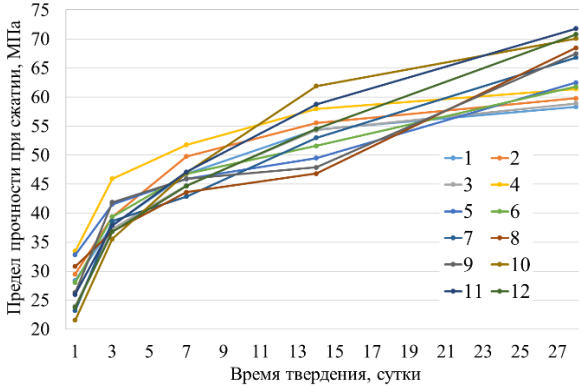


Рисунок 4 – Кинетика набора прочности цементного камня в зависимости от состава (№ состава по таблице 3)

(в 10 раз для чистого цемента и в 5 раз для вяжущего с дисперсными компонентами). Это связано с остатками органических веществ на поверхности волокна, что доказано потерей его массы при отжиге при температуре 300 °С. Ввиду негативных воздействий минераловатного отхода (невысокая щелочестойкость, низкая кратность и стойкость пены, высокая подвижность цементного теста) в дальнейших исследованиях данное волокно не применялось.

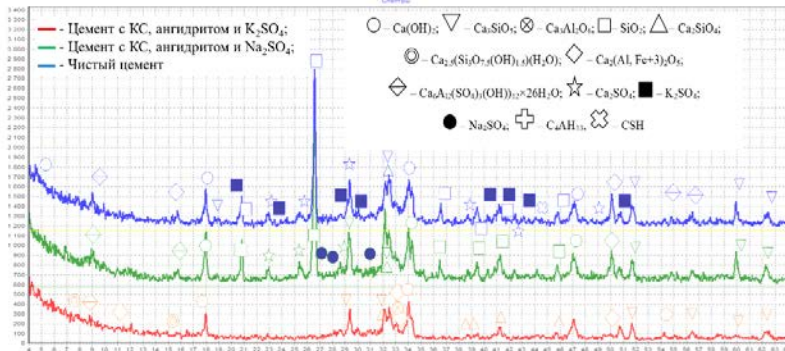


Рисунок 5 – Рентгенограммы цементного камня на основе вяжущих различного состава. Введение волокна независимо от его состава практически не влияет на

Добавка фибры к комплексному вяжущему с дисперсными модификаторами приводит, в первую очередь, к изменению подвижности теста и способствует ее повышению: на 15 % независимо от вида волокна. Введение минераловатного отхода существенно разжижает систему

прочность на сжатие образцов (таблица 4). Тем не менее, его введение приводит к росту прочности на изгиб: в случае чистого цемента увеличение прочности составляет 24–42 % и 13–42 % при использовании базальтовой фибры и стекловолокна соответственно в зависимости от их концентрации. В случае цемента с дисперсными добавками максимальный прирост (на 18 %) отмечается с базальтовым волокном и натриевым активатором.

Таблица 4 – Прочность цементного камня в зависимости от вида фибры и состава вяжущего

Состав	Контроль (без фибры)	Базальтовая фибра, %			Стекловолокно, %		
		0,02	0,06	0,1	0,02	0,06	0,1
Предел прочности при сжатии, МПа							
Цемент	58,3	59,4	60,2	60	58,9	59,9	59,8
Вяжущее с Na ₂ SO ₄	71,8	72,5	73,1	73	72,1	73	72,9
Вяжущее с K ₂ SO ₄	70,8	71,1	71,8	71,7	71	71,5	71,3
Предел прочности при изгибе, МПа							
Цемент	3,8	4,7	5,3	5,4	4,3	5,4	5,4
Вяжущее с Na ₂ SO ₄	4,7	4,9	5,6	5,1	4,8	5,5	5,3
Вяжущее с K ₂ SO ₄	5,4	5,5	5,8	5,2	5,3	5,5	5,1

Увеличение прочности чистого цементного камня с волокном обусловлено наличием нескомпенсированных связей на поверхности фибры, сформированных после щелочного воздействия цемента. Меньшее воздействие фибры на вяжущее с дисперсными добавками связано с большей исходной стабильностью и степенью связности компонентов системы. При этом волокно способствует формированию плотной матрицы с отсутствием видимых дефектов (рисунок 6), монолитизации системы и «врастаю» волокна с образованием существенного объема кристаллической фазы на его поверхности, что обеспечивает лучшее адгезионное сцепление в системе «цементный камень – волокно».

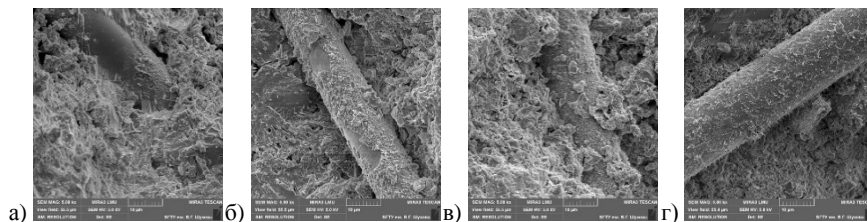


Рисунок 6 – Микроструктура камня на основе цемента (а, б) и вяжущего с дисперсными добавками (в, г) с базальтовым (а, в) и стекловолокном (б, г)

Для разработки составов пенобетона неавтоклавного твердения была осуществлена многокритериальная оценка влияния рецептурно-технологических параметров на конечные свойства материала. В работе применяли метод математического планирования эксперимента. В качестве варьируемых параметров выступали дозировка фибры и водотвердое отношение. Выходными параметрами, по которым проведена оценка эффектив-

ности составов, выбраны следующие физико-механические характеристики неавтоклавного микроармированного пенобетона – предел прочности при сжатии, плотность и коэффициент теплопроводности.

Для всех образцов независимо от состава и марки пенобетона повышение В/Т приводит к незначительному (в пределах 2–3 кг/м³) снижению плотности. Введение любой фибры (даже в дозировке 0,06 %) приводит к уплотнению массивов. Это связано с одной стороны с возрастанием количества твердой фазы в системе, а с другой – формированием своеобразных кластерных систем, связанных с «осаждением» твердой фазы матрицы композита с ее агрегированием на поверхности волокна.

Введение волокна способствует повышению прочности массивов всех марок по плотности независимо от вида фибры: с 1,2 до 1,5 МПа для марки D400; с 1,5 до 2,7 для марки D500; с 3,6 до 4,6 МПа для марки D600. При этом оптимальным В/Т для обеспечения повышенных прочностных показателей является: для марки D500 – В/Т=0,5, для марок D400 и D600 – В/Т=0,4.

Теплопроводность пенобетона всех марок по плотности понижается при увеличении водотвердого отношения и концентрации волокна в системе. Это связано с одной стороны с «разбавлением» системы и увеличением ее подвижности, что приводит к более равномерному распределению воздушных пузырьков в объеме бетонной смеси, а с другой – формированием дополнительных воздушных каналов при введении фибры.

Введение дисперсных компонентов обеспечивает качественное уплотнение межпорового пространства за счет монолитизации матрицы (рисунок 7). При этом использование базальтовой фибры обеспечивает формирование полидисперсной пористости с более широким размерным диапазоном, а также изменение морфологии пор с правильной округлой на многогранную. Все это в совокупности способствует повышению теплоизолирующих показателей ячеистого бетона за счет формирования гетеропористой полиморфной поровой структуры.

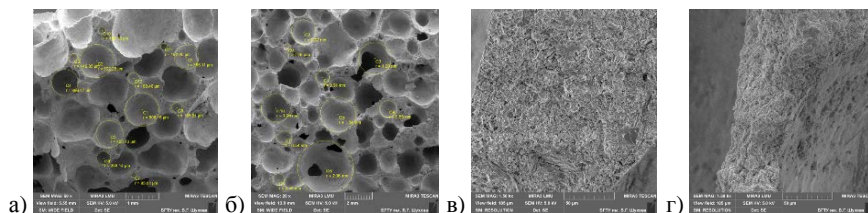


Рисунок 7 – Микроструктура порового пространства (а, б) и перегородки (в, г) пенобетона марки D500 на основе цемента (а, в) и вяжущего с дисперсными модификаторами и базальтовой фиброй (б, г)

На основании анализа полученных данных предложены оптимальные составы пенобетона с повышенными технико-эксплуатационными показателями, позволяющие получить изделия с маркой по плотности D400–D600 и классом по прочности В1–В3,5 (таблица 5). При этом прирост прочности по

сравнению с контролем составляет 35 % для марки D400, 55 % – для D500 и 70 % – для D600.

Таблица 5 – Составы и свойства пенобетона неавтоклавного твердения с комплексом минеральных модификаторов

Состав/свойства		D400	D500	D600	D400	D500	D600
		базальтовая фибра			стекловолокно		
Состав на 1 м ³	Цемент, кг	277	348	300	277	348	300
	Кварцевая суспензия, кг	80	104	71	80	104	71
	Ангидрит, кг	14	17	15	14	17	15
	Песок, кг	–	–	146	–	–	146
	Na ₂ SO ₄ , кг	0,14	0,17	0,15	0,14	0,17	0,15
	Вода для раствора, л	150	226	208	150	226	208
	Пенообразователь, л	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	Волокна, кг	0,22	0,27	0,33	0,22	0,27	0,33
Свойства	Плотность, кг/м ³	404	500	599	402	499	600
	Предел прочности при сжатии, МПа	1,5	2,5	4,7	1,5	2,4	4,6
	Класс по прочности	B1	B2	B3,5	B1	B1,5	B3,5
	Марка по морозостойкости	–	F20	F40	–	F20	F40
	Теплопроводность, Вт/(м×°С)	0,096	0,118	0,137	0,097	0,120	0,139
	Паропроницаемость, мг/(м×ч×Па)	0,26	0,23	0,21	0,24	0,22	0,19
	Сорбционная влажность, % при влажности воздуха 75 % при влажности воздуха 95 %	7,9 10,9	7,2 10,1	7,1 10,5	7,8 10,8	7,4 10,7	7,2 10,6

Предложена модернизация технологии производства пенобетона неавтоклавного твердения, отличающаяся от существующих участком по получению кварцевой суспензии, включением операций по получению пены в присутствии волокна и бетонного раствора с дальнейшим смешением обозначенных составляющих ячеистобетонной смеси.

Технико-экономическая эффективность разработанных композитов обусловлена использованием распространенных сырьевых компонентов; сокращением доли цемента в смесях при совокупном увеличении заданных качественных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение неавтоклавного пенобетона с повышенными эксплуатационными свойствами за счет комплекса минеральных модификаторов различного состава и морфоструктуры. Модификаторы (кварцевая суспензия и ангидрит как дискретные компоненты; базальтовое или стекловолокно как протяженная структура) выступают регулятором процессов структурообразования ячеистобетонной смеси и пенобетона на ее основе за счет стабилизации массива

на микро- и макроуровнях гетеропористой системы, что обеспечивает повышение ее структурной стойкости, а также формирование разноразмерных сферических и многогранных замкнутых пор. При этом полидисперсность твердой фазы многокомпонентной матрицы ячеистого композита и пуццолановая активность минеральных компонентов обеспечивают формирование плотнейшей упаковки частиц в межпоровом пространстве и упрочнение матрицы композита. Все это позволяет получить ячеистый массив с повышенными физико-механическими и технико-эксплуатационными свойствами.

Установлены закономерности влияния минеральной композиции из кварцевого модификатора, ангидрита и фибры на процессы гидратации и структурообразования при твердении цементного камня. Введение добавок при сниженном расходе цемента в зависимости от вида волокна обеспечивает: интенсификацию гидратации в ранние сроки на 30 %; увеличение подвижности цементного теста, выражаемой снижением начальной вязкости системы, на 10–20 %; уплотнение структуры затвердевшего камня при перераспределении пористости; изменение морфологии и состава цементирующих новообразований, что в совокупности обеспечивает повышение прочности вяжущего в 1,25 раза при пониженном на 20 % расходе цемента.

Предложен механизм стабилизации пены комплексом минеральных модификаторов, заключающийся в реализации адсорбционно-сольватного и структурно-механического факторов воздействия. Фибра как протяженная структура при введении в пенную массу в результате процессов первичной адсорбции молекул воды на ее поверхности ввиду ее гидрофобности способствует формированию ламелей, выступающих барьерными каналами между пенными пузырьками, обеспечивая таким образом препятствие их коалесценции. Дисперсные частицы ангидрита и минерального кварцевого модификатора, ориентированно осаждаясь на границе раздела фаз, выступают твердым эмульгатором, обеспечивая уплотнение пенной пленки. Избыток твердых частиц модификаторов, не адсорбированных на пузырьках, за счет высокой дисперсности и повышенной плотности их упаковки способствует заполнению и сужению каналов Плато–Гиббса с образованием пробок в объеме пенной системы, что замедляет течение межпленочной жидкости, обеспечивая увеличение жизнеспособности пены.

Разработаны составы теплоизоляционного и теплоизоляционно-конструкционного пенобетона неавтоклавного твердения со сниженным расходом цемента с использованием кварцевого модификатора, ангидрита и дисперсных волокон (базальтовой или стеклянной фибры), позволяющие получить изделия с марками по плотности D400–D600 и классами по прочности B1–B3,5.

Предложена модернизация технологии получения пенобетонных блоков неавтоклавного твердения с учетом использования комплекса минеральных модификаторов различной морфоструктуры.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на существующих и вновь создаваемых предприятиях по выпуску неавтоклавного ячеистого бетона в различных регионах, а также могут быть использованы при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Строительство» и «Химическая технология».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении расширения спектра сырьевых компонентов для получения минерального полидисперсного модификатора по технологии мокрой механоактивации, в том числе в части использования природного алюмосиликатного или техногенного (некондиционного) сырья различного состава, отобранного с позиции начальной энергонасыщенности, и оценки его влияния на процессы фазо- и структурообразования при твердении в течение жизненного цикла композитов, а также расширения номенклатуры видов материалов за счет адаптации технологий комплексной поризации смеси для получения композитов с минимальными марками по плотности.

**СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ,
В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ
В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий,
рекомендованных ВАК**

1. *Попов, А.Л.* Влияние природы пенообразователей на физико-технические свойства пен / А.Л. Попов, В.В. Нелубова, **Д.Д. Нецвет** // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 3. – С. 5–12 (ИФ – 0,526).

2. *Нецвет, Д.Д.* Композиционное вяжущее с минеральными добавками для неавтоклавных пенобетонов / Д.Д. Нецвет, В.В. Нелубова, В.В. Строкова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2019. – № 4. – С. 122–131 (ИФ – 0,526).

3. *Строкова, В.В.* Свойства композиционного вяжущего на основе наноструктурированной суспензии / В.В. Строкова, **Д.Д. Нецвет**, В.В. Нелубова, И.В. Серенков // Строительные материалы. – 2017. – № 1–2. – С. 50–54 (ИФ – 0,841).

В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

4. *Nelubova, V.V.* Complex study of modified binder properties / V.V. Nelubova, P. Hou, V.V. Strokova, L.P. Singh, **D.D. Netsvet**, D.O. Bondarenko // Advances in Engineering Research. – 2017. – Vol. 133. – P. 543–548. DOI: 10.2991/aime-17.2017.88

5. *Ogurtsova, Y.N.* Calculation of grade strength and durability of a cement binder with a nanostructured modifier / Y.N. Ogurtsova, **D.D. Netsvet**, N.O. Kuzmina, S.A. Usikov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 463. – Iss. 3. – Article number 032087. DOI: 10.1088/1757-899X/463/3/032087

В сборниках трудов конференций

6. *Кобзев, В.А.* Особенности поризации ячеистобетонной смеси на основе различных типов вяжущего / В.А. Кобзев, **Д.Д. Нецвет** // Научоемкие технологии и инновации: сб. трудов Юбилейной Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения), Белгород, 9–10 октября 2014 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – Ч. 3. – С. 182–186.

7. **Нецвет, Д.Д.** К вопросу влияния минеральных составляющих на свойства композиционного наноструктурированного вяжущего / Д.Д. Нецвет, И.В. Серенков, А.В. Сумин // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы IX межрегион. науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов, Апатиты, 20–22 апреля 2016 г. – Апатиты: Изд-во КолНЦ РАН, 2016. – С. 82–83.

8. *Серенков, И.В.* Фибра как компонент ячеистобетонных смесей / И.В. Серенков, **Д.Д. Нецвет** // Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 1–20 мая 2017 г. [Электронный ресурс]. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017.

9. **Нецвет, Д.Д.** К вопросу о влиянии способа минерализации пенобетонной смеси на свойства ячеистых бетонов / Д.Д. Нецвет // Ресурсо-энергоэффективные технологии в строительном комплексе: сб. трудов V Междунар. науч.-практ. конф., Саратов, 17–22 апреля 2017 г. – Саратов: Изд-во СГТУ, 2017. – С. 105–109.

10. **Нецвет Д.Д.** Исследование влияния минеральных стабилизирующих добавок на свойства пены / Д.Д. Нецвет // Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 1–20 мая 2018 г. [Электронный ресурс]. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2018.

11. *Винакова, А.Ю.* К вопросу о получении и применении сульфатов кальция / А.Ю. Винакова, Д.Д. **Нецвет**, В.В. Нелюбова // Образование. Наука. Производство: материалы X Междунар. молодежного форума, Белгород, 21–27 сентября 2018 г. [Электронный ресурс]. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2018.

12. *Нелюбова В.В.* Влияние вида стабилизатора на свойства протеиновых пен / В.В. Нелюбова, **Д.Д. Нецвет**, А.Ю. Винакова, М.Н. Сивальнева // Инновации в строительстве – 2018: материалы междунар. науч.-практ. конф., Брянск, 22–24 ноября 2018. – Брянск: БГИТА, 2018. – С. 300–304.

Прочие издания

13. **Нецвет, Д.Д.** Пенобетон неавтоклавного твердения с комплексом минеральных модификаторов: монография / Д.Д. Нецвет, В.В. Нелюбова, М.Н. Сивальнева, В.В. Строкова. – Белгород: изд-во БГТУ, 2019. – 165 с.

НЕЦВЕТ ДАРЬЯ ДМИТРИЕВНА

**НЕАВТОКЛАВНЫЙ ПЕНОБЕТОН
С КОМПЛЕКСОМ МИНЕРАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 15.10.2019 г.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,16. Тираж 120 экз. Заказ №

Отпечатано в БГТУ им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46