

На правах рукописи



Шейнфельд Андрей Владимирович

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ БЕТОНОВ
КОМПЛЕКСНЫМИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ
НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПУЦЦОЛАНОВ И ПОВЕРХНОСТНО-
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва - 2015 г.

Работа выполнена в Научно-исследовательском, проектно-конструкторском и технологическом институте бетона и железобетона (НИИЖБ) им. А.А.Гвоздева АО «Научно-исследовательский центр «Строительство».

Научный консультант - доктор технических наук, советник РААСН
Каприелов Семен Суренович

Официальные оппоненты: **Чернышов Евгений Михайлович**
доктор технических наук, профессор,
академик РААСН,
директор образовательного творческого академического центра «Архстройнаука» ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»,

Несветаев Григорий Васильевич
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Технологии строительного производства» ФГБОУ ВО «Ростовский государственный строительный университет».

Самченко Светлана Васильевна
доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии вяжущих веществ и бетонов» ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет».

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет

Защита состоится 15 марта 2016 г. в 15:00 (по местному времени) на заседании диссертационного совета Д 303.020.02, созданного на базе АО «Научно-исследовательский центр «Строительство» по адресу: 109428, г. Москва, 2-я Институтская ул., д.6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «Научно-исследовательский центр «Строительство» и на сайте www.cstroy.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 201_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Саврасов Иван Петрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

За последние 15 лет в технологии бетона произошли значительные изменения. Появились бетоны нового поколения, значительно отличающиеся по своим характеристикам от ранее существующих. Сформулированы новые понятия и термины. Изменились некоторые традиционные нормативы.

Появление новых бетонов основано с одной стороны на более глубоких представлениях о механизме формирования структуры цементного камня и бетона (это связано с современными методами и аппаратом исследований), а с другой стороны с возможностью модифицировать цементную систему с помощью высокоэффективных добавок. Такие бетоны принято обозначать термином High performance concrete. В вольном переводе их можно назвать высокофункциональными бетонами или бетонами с высокими эксплуатационными свойствами (ВЭС), что соответствует понятию технологичных, высокопрочных и долговечных бетонов.

Получение бетонов с ВЭС оказалось возможным, прежде всего, благодаря комплексному применению добавок органических поверхностноактивных веществ - суперпластификаторов и высокоактивных минеральных добавок, в основном микрокремнезема. Однако, при всей привлекательности бетонов нового поколения география объектов строительства с их применением была недостаточно широка. Главная причина – высокая стоимость и нетехнологичность микрокремнезема, который, представляя собой пылевидный ультрадисперсный материал насыпной плотностью 150-250 кг/м³, крайне неудобен для транспортирования. Не полностью решает проблемы транспортабельности и технологичности переработка легкого микрокремнезема в пастообразную или уплотненную гранулированную форму.

В связи с вышеизложенным развитие знаний о механизме формирования, закономерностях и способах управления высокопрочной структурой цементного камня для придания бетону высоких физико-технических характеристик, разработка материаловедческих основ получения бетонов с высокими эксплуатационными свойствами на основе использования традиционных материалов и высокотехнологичных комплексных органоминеральных модификаторов (МБ), а также технических и технологических решений по возведению и управлению качеством конструкций является актуальной проблемой и принимается в данной работе в качестве предмета исследований. Развитие этого направления имеет важное практическое значение для широкого распространения бетонов с высокими эксплуатационными свойствами, и соответственно, для управления долговечностью и надежностью строительных конструкций.

Цель работы: разработка комплексных органоминеральных модификаторов и создание научных основ управления параметрами структуры цементного камня для получения бетонов и конструкций с высокими технологическими и эксплуатационными свойствами.

Ведущая научная концепция. Форма и агрегатное состояние комплексных органоминеральных модификаторов, а также состав и механизмы действия, входящих в них добавок, дополняя друг-друга, создадут условия для управления реологическими свойствами смесей и направленного изменения процессов гидратации, фазового состава и поровой структуры цементного камня, что позволит придавать бетону заданные свойства, обеспечивающие его высокую эксплуатационную надежность.

В соответствии с поставленной целью и на основании выдвинутой научной концепции определены следующие **задачи исследований и разработок**

1. Теоретически и экспериментально обосновать принципы совмещения водорастворимых органических добавок и водонерастворимых кремнеземсодержащих минеральных добавок техногенного происхождения и разработать составы высокотехнологичных комплексных органоминеральных модификаторов;

2. Экспериментально исследовать особенности механизма действия комплексных органоминеральных модификаторов и выявить закономерности их влияния на свойства цементных систем, процессы гидратации цемента, формирование структуры цементного камня и бетона;

3. Научно обосновать использование комплексных органоминеральных модификаторов как фактора управления процессом формирования микро- и наноструктуры цементного камня и бетона с заданными прочностными и деформационными свойствами;

4. Экспериментально исследовать и установить закономерности влияния комплексных органоминеральных модификаторов на свойства бетонных смесей и бетонов;

5. Сформулировать концепцию и получить бетоны с ВЭС на основе использования традиционных материалов и комплексных органоминеральных модификаторов;

6. Рассмотреть прикладные инженерно-технические задачи по разработке новых технологий производства комплексных органоминеральных модификаторов, бетонов и конструкций с ВЭС;

7. Разработать систему нормативных государственных и ведомственных документов по производству комплексных органоминеральных модификаторов, контролю качества бетонов и конструкций на их основе и внедрить новые технологии в практику строительства.

Методология и методы исследования

Экспериментальные исследования выполнялись, как по стандартным, так и по специально разработанным методикам, которые дополняя друг-друга, позволили создать объективную картину изучаемых процессов и обеспечить достоверность полученных результатов. При исследовании фазового состава цементного камня применялся комплекс методов рентгенофазового, дифференциально термического и микрорентгеноспектрального анализов, а также электронной микроскопии. Исследования поровой структуры цементных систем с МБ осуществлялись комплексом взаимодополняющих методов, каждый из которых представлялся наиболее эффективным в исследовании определенного диапазона диаметров пор: от 1 нм до 50 нм - протонного магнитного резонанса; от 50 нм до 0,1 мкм малоугловой рентгеновской дифракции; от 0,1 мкм до 20 мкм - ртутной порометрии; от 20 мкм до 2000 мкм - оптической микроскопии, а также общей пористости методом водопоглощения. При проведении работы использовался системно-структурный подход к исследованию цементных систем, включая цементный камень, мелкозернистый бетон и бетоны с крупным заполнителем с широким диапазоном свойств.

Научная новизна работы

1. Разработаны не имеющие аналогов составы и технология производства комплексных органоминеральных модификаторов бетона в виде порошка насып-

ной плотностью 700-800 кг/м³ для производства бетонов с высокими эксплуатационными свойствами.

2. На основе анализа экспериментальных данных получены и научно обоснованы качественные и количественные закономерности изменения параметров структуры цементных систем (дифференциальной пористости, размеров, фазового состава и прочности новообразований, которые приводят к изменению объемов и модулей упругости «гелевой» и «кристаллической» частей цементного камня, а также его обобщенной качественной деформационной характеристики – жесткости цементного камня) в зависимости от соотношения ультра- и грубодисперсных материалов, совмещенных с органическими химическими добавками в комплексные органоминеральные модификаторы.

3. С позиции физико-химической механики дисперсных структур развиты теоретические представления о формировании иерархической структуры цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами на микро- и наноуровне, позволяющие с единых позиций прогнозировать формирование основных свойств бетонов.

4. На основании обобщения комплекса экспериментальных данных раскрыты количественные взаимосвязи прочностных, деформационных и коррозионных свойств бетонов с параметрами структуры цементного камня, и соответственно, составом и дозировкой комплексных органоминеральных модификаторов.

5. Сформулирована концепция и обоснована возможность получения бетонов с высокими эксплуатационными свойствами (высокой прочности, низкой проницаемости для воды и газов, с низкой экзотермией, усадкой и ползучестью, повышенной коррозионной стойкостью и долговечностью из высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонных смесей) на основе использования сложившейся производственной базы, традиционных материалов и высокотехнологичных комплексных органоминеральных модификаторов.

6. Предложены основные принципы технологии возведения и система контроля качества конструкций из малоцементных и высокопрочных бетонов с комплексными органоминеральными модификаторами.

Новизна диссертационных исследований подтверждена 9 патентами.

Практическое значение работы

1. Результаты работы легли в основу или были учтены при разработке комплекса нормативно-технических документов: ГОСТ 31914-2012 «Бетон высокопрочный тяжелый и мелкозернистый для монолитных конструкций. Правила контроля и оценки качества»; ГОСТ Р 56178-2014 «Модификаторы органоминеральные типа МБ для бетонов, строительных растворов и сухих смесей. Технические условия»; СП 63.13330.2003 актуализированной редакции СНиП 52-01-2003 «Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения» и СП 28.13330.2012 актуализированной редакции СНиП 2.03.11-85 «Защита строительных конструкций от коррозии»; ТУ 5743-073-46854090-98 «Модификатор бетона МБ-01. Технические условия», ТУ 5743-083-46854090-98 «Модификатор бетона МБ-С. Технические условия», ТУ 5745-227-36554501-06 «Бетонные смеси для высокопрочных тяжелых и мелкозернистых бетонов классов по прочности на сжатие В70...В100. Технические условия»; СТО 365545501-011-2008 «Контроль качества высокопрочных тяжелых и мелкозернистых бетонов в монолитных конструкциях» и СТО 36554501-017-2009 «Проектирование и устройство ограждающей конструкции «стена в грунте»; временной инструкции по проектированию и возведению моно-

литных железобетонных конструкций дорожно-транспортных сооружений в г. Москва из сверхвысокопрочных тяжелых и мелкозернистых модифицированных бетонов; технологических регламентов производства сборных и возведения монолитных железобетонных конструкций и сооружений.

2. Результаты работы были использованы при: разработке технологической линии по производству комплексных органоминеральных модификаторов бетона в г. Первоуральске; организации в РФ массового производства бетонов с высокими эксплуатационными свойствами; возведении массивных фундаментных плит и густоармированных конструкций спортивных сооружений, высотных зданий, мостов, путепроводов, тоннелей и станций метрополитена.

3. Результаты работы явились предметом изобретений на составы и способы получения комплексных органоминеральных модификаторов, составы бетонов с высокими эксплуатационными свойствами, конструкцию массивной фундаментной плиты с высокой термической трещиностойкостью.

Апробация работы

Материалы работы представлялись в докладах: на V, VI, VII и VIII «CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete», в Риме, Италия (в октябре 1997 г.), в Ницце, Франция (в октябре 2000 г.), в Берлине, Германия (2003 г.) и в Сорренто, Италия (2006 г.); на Международной конференции «Подземный город: Геотехнология и Архитектура», в Санкт-Петербурге, сентябрь 1998 г.; на Международной конференции «Долговечность и защита конструкций от коррозии», в Москве, май 1999 г.; на I Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона «Бетон на рубеже третьего тысячелетия», в Москве, сентябрь 2001 г.; на Международной конференции «Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии», в Волгограде, октябрь 2002 г.; на Международной научно-практической конференции «Городские подземные сооружения – опыт и возможности освоения подземного пространства на коммерческой основе», в Москве, март 2004 г.; на V «CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete», в Лас-Вегасе, США, май 2004 г.; на II Всероссийской (I Международной) конференции по бетону и железобетону «Бетон и железобетон – пути развития», в Москве, сентябрь 2005 г.; на Международной конференции «Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве», в Санкт-Петербурге, октябрь 2007 г.; на Международном симпозиуме «Проблемы современного бетона и железобетона», в Минске, Беларусь, 2007 г.; на II Международной конференции «Дни бетона в Москве», в Москве, февраль 2012 г.; на III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону «Бетон и железобетон – взгляд в будущее», в Москве, май 2014 г.

Публикации. Основные результаты и положения диссертационных исследований представлены в 44 публикациях, одной монографии и девяти патентах, в том числе 17 статей опубликовано в изданиях, входящих в рекомендованный ВАК перечень.

Личный вклад автора. Представленные в диссертации результаты получены лично автором или при проведении совместных исследований, в которых автору принадлежит основная роль в планировании и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов. Во всех работах, опубликованных в соавторстве, автору в равной степени принадлежат результаты экспериментальных исследований, их анализ и обобщение, сформулированные теоретические положения,

отражающие научную новизну работы, а также прикладные разработки, подтверждающие её практическую значимость.

Достоверность научных результатов. Достоверность научных результатов обеспечивается комплексом современных методов исследований, статистической обработкой и необходимым количеством повторных испытаний, сопоставлением результатов, полученных разными методами, а также их сравнением с результатами, полученными отечественными и зарубежными авторами. Достоверность теоретических положений подтверждена экспериментальными исследованиями и значительным объемом внедрения результатов работы в практику строительства.

Объем и структура работы. Диссертация общим объемом 367 страниц состоит из введения, пяти глав и заключения, включает 124 рисунка и 78 таблиц. Список литературы содержит 208 наименований.

Автор защищает

1. Составы и технологию производства комплексных органоминеральных модификаторов в виде порошка насыпной плотностью 700-800 кг/м³ для производства бетонов с высокими эксплуатационными свойствами.

2. Новые экспериментально установленные закономерности изменения фазового состава и поровой структуры цементного камня в зависимости от условий твердения, состава и количества комплексного органоминерального модификатора бетона.

3. Предложенные и экспериментально подтвержденные представления о формировании иерархической структуры цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами на микро- и наноуровне и её определяющее значение в изменении свойств цементных систем.

4. Результаты исследований и обобщений по закономерностям влияния комплексных органоминеральных модификаторов на прочностные и деформационные характеристики, проницаемость, морозостойкость и коррозионную стойкость бетонов.

5. Концепцию и технологию производства бетонов с высокими эксплуатационными свойствами с применением комплексных органоминеральных модификаторов.

6. Основные принципы технологии возведения и систему контроля качества конструкций и сооружений из бетонов с высокими эксплуатационными свойствами с применением комплексных органоминеральных модификаторов.

7. Разработанные нормативные государственные и ведомственные стандарты по производству комплексных органоминеральных модификаторов, контролю качества высокопрочных тяжелых и мелкозернистых бетонов и конструкций на их основе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Теоретическое и экспериментальное обоснование использования комплексных органоминеральных модификаторов как добавок в бетон

Современные бетоны трудно представить без применения органических и минеральных добавок – одного из наиболее перспективных и эффективных направлений, позволяющих решать проблемы экономичности и качества строительства. В развитии технологии бетона значительную роль сыграли сформированные в результате многочисленных исследований Ю.М.Баженова, В.Г.Батракова, С.С.Каприелова, В.И.Калашникова, М.Коллепарди, В.М.Мальхотры, П.К.Мехты, Г.В.Несветаева, В.С.Рамачандрана, В.Б.Ратинова, Т.И.Розенберг, Н.В. Свиридова,

А.В. Ушерова-Маршака, Р.Ф.Фельдмана и др., и подтвержденные практикой научные основы модифицирования бетонов добавками-модификаторами цементных систем.

В работе рассмотрены классификация и характеристики органических добавок по составу, механизму действия и влиянию на структуру и свойства цементных систем с точки зрения их технико-экономической эффективности. Выявлено, что для производства бетонов с ВЭС целесообразно применение комплекса отечественных органических добавок, состоящего из регуляторов реологических свойств, процессов схватывания и твердения цементных систем - суперпластификатора на основе сульфированных нафталинформальдегидных поликонденсатов (СП С-3) и нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ).

Изучены характеристики и объемы образования активных минеральных добавок (АМД) техногенного происхождения, а также их классификация по эффективности действия на структуру и свойства цементных систем. Анализ механизма действия, технологичности и доступных объемов использования показал, что наибольшей технико-экономической эффективностью обладает комплекс из ультра- и грубодисперсных материалов техногенного происхождения – микрокремнезема конденсированного (МК) и кислой золы-уноса (ЗУ), обладающих соответственно высокой и нормальной пуццолановой активностью и являющихся регуляторами структуры цементных систем. Физико-химические показатели и эффективность микрокремнезема и кислой золы уноса представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические показатели и эффективность микрокремнезема и кислой золы уноса

Наименование основных показателей	Активная минеральная добавка			
	МК			ЗУ
	$A_{фсх}$	$E_{фс}$	$H_{фс}$	
Марка	МК65	МК65	МК85	КУК-IV
Содержание SiO_2 , %	65,6	70,1	88,8	59,9
Содержание Al_2O_3 , %	1,5	2,0	1,7	30,5
Содержание CaO , %	0,6	11,6	2,5	0,2
Содержание MgO , %	14,6	0,1	0,8	1,0
Содержание Cr_2O_3 , %	2,2	-	-	--
Удельная поверхность, m^2/kg	18500	44900	20100	310
Средний размер частиц, мкм	0,25	0,17	0,20	20
Гидравлическая активность, мг CaO/g	450	480	500	15
Водопотребность (НГ), %	40	137	40	45
Эффективная плотность, kg/m^3	2800	2100	2200	2100
Насыпная плотность, kg/m^3	260	160	260	800
Коэффициент технической эффективности	1,3-1,4	1,2-1,3	1,4-1,7	0,95-1,05
Рекомендуемые дозировки, % Ц	8-30			10-30
Относительная стоимость, %	100			10
Неосвоенные объемы материала, тыс.т/год	115			5000

Обозначено. Пылевидные продукты газоочистки печей : $A_{фсх}$ – производства ферросиликохрома марки ФСХ-40 Актюбинского завода ферросплавов, $E_{фс}$ – производства ферросилиция марки ФС-45 Ермаковского завода ферросплавов, $H_{фс}$ – производства ферросилиция марки ФС-90 Кузнецкого завода ферросплавов, ЗУ – зола-уноса Рефтинской ТЭС г.Асбест.

На основании разработанных В.Г.Батраковым требований для отбора исходных компонентов жидких полифункциональных модификаторов, а также изучения

свойств адсорбционных слоев СП С-3 и НТФ и изменения электрокинетического ξ -потенциала на поверхности частиц МК и ЗУ (см. рисунки 1 и 2), предложены принципы совмещения водорастворимых органических и водонерастворимых ультра- и грубодисперсных АМД.

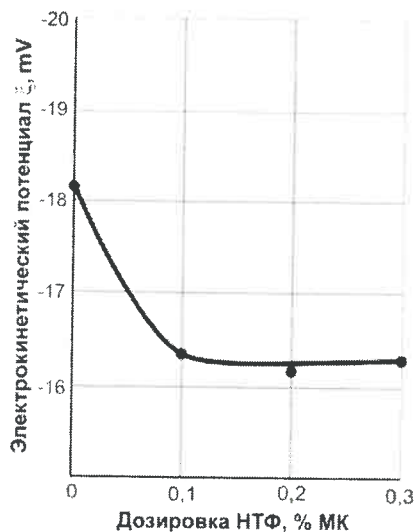


Рисунок 1 - Влияние НТФ на изменение электрокинетического ξ -потенциала на поверхности частиц МК

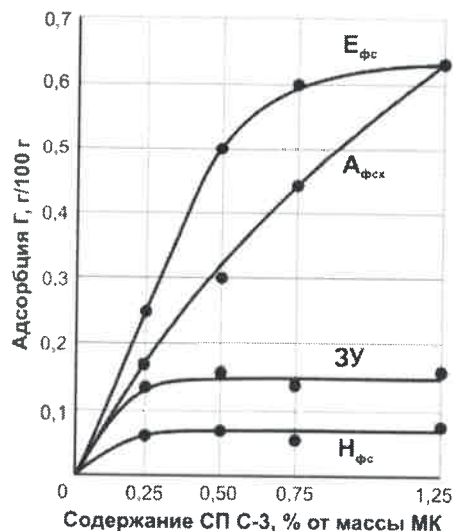


Рисунок 2 - Адсорбция СП С-3 на различных марках МК и ЗУ

Основным критерием выбора веществ и технологии производства МБ является исключение или сведение к минимуму возможности межкомпонентного химического взаимодействия, что позволяет сохранить свойства и повысить эффективность каждого компонента в едином продукте.

Исследования адсорбции СП С-3 на вяжущем (Ц+МК) и результаты оценки влияния СП С-3 на прочностные свойства бетонов с МК показали, что дозировки МК и СП С-3 взаимосвязаны, а их соотношение зависит от вида (химического состава и удельной поверхности) МК (см. таблицу 2). При этом дозировки СП С-3, при которых наблюдается максимальная прочность бетона, соответствуют значениям, при которых на поверхности частиц цемента, МК и продуктов гидратации образуется насыщенный адсорбционный мономолекулярный слой СП С-3.

Таблица 2 - Соотношения минеральной и органической частей модификатора для получения максимальной прочности бетона

№ пп	Составные части модификатора						МК/СП, массовых %
	минеральная часть			органическая часть			
	марка МК	вид МК	количество МК	количество СП С-3			
			% Ц	кг/м ³	% (Ц+МК)*	кг/м ³	
1	МК-65	$E_{фс}$	10	31	1,3	4,5	87 / 13
2			20	57	2,5	8,6	87 / 13
3			30	80	3,6	12,4	87 / 13
4		$A_{фсх}$	20	57	1,0	3,4	94 / 6
5	МК-85	$H_{фс}$	20	57	1,7	5,8	91 / 9

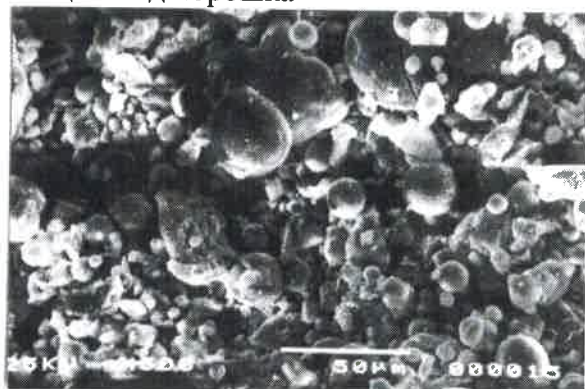
Примечания: * - приведены количества СП С-3, обеспечивающие получение бетонов максимальной прочности при расходе материалов (кг/м³): вяжущее (Ц+МК) – 345, песок – 680, щебень – 1110, вода -170.

Полученные результаты позволили разработать качественный и количественный состав комплексных органоминеральных модификаторов бетона полифункционального действия, минеральная часть которых составляет 85-95 массовых процентов и состоит из МК (10-95%) и ЗУ (0-85%), а органическая часть составляет 5-15 массовых процентов и состоит из СП С-3 (5-15%) и НТФ (0,1%). Разработанные комплексные органоминеральные модификаторы включают в свой состав высокоэффективные, доступные для широкого применения и взаимосвязанные друг с другом компоненты, усиливающие основной эффект и устраняющие нежелательные побочные действия, обеспечиваемые каждым из них в отдельности, что позволяет добиться синергического эффекта и универсальности их действия в бетонах, приготовленных с использованием различных материалов.

В дальнейших исследованиях было принято обозначение комплексных органоминеральных модификаторов – МБ с двумя индексами. Первый цифровой индекс в обозначении указывает на содержание СП С-3 в массе модификатора (%), второй – на содержание ЗУ в массе минеральной части модификатора (%).

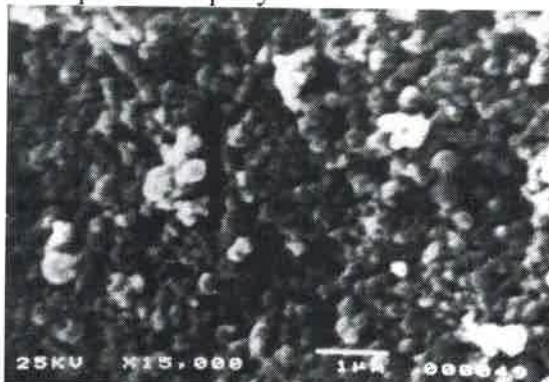
Комплексные органоминеральные модификаторы полифункционального действия, полученные гранулированием при сушке суспензий исходных компонентов (МК, ЗУ, СП и НТФ), представляют собой порошкообразный материал, состоящий из микрогранул со средним размером частиц от 30 мкм до 100 мкм, насыпной плотностью 700-800 кг/м³ и влажностью не более 3%. Каждая гранула МБ представляет собой агрегат из ультрадисперсных частиц МК или его смеси с ЗУ, равномерно покрытых тонким слоем органических компонентов модификатора, который «склеивает» частицы минеральных компонентов между собой, что приводит к формированию устойчивых в воздушной среде гранул (см. рисунок 3).

Общий вид порошка



увеличение в 500 раз

Поверхность гранулы



увеличение в 15 000 раз

Рисунок 3 - Микрофотографии комплексного органоминерального модификатора

Оценка эффективности МБ в виде порошкообразного вещества как добавки в цементные системы, осуществлялась путем сравнения основных свойств бетонов (прочности на сжатие и проницаемости), приготовленных из равноподвижных бетонных смесей (ОК=20-24 см) с добавками МК, СП и НТФ, введенными в смесь отдельно и в виде единого продукта – модификатора. Основные свойства бетонов с МБ в виде сухого порошкообразного продукта (см. таблицу 3) превосходят те же свойства бетонов, приготовленных при отдельном введении добавок МК, СП С-3 и НТФ, при экономии наиболее дорогих и дефицитных компонентов – суперпластификатора на 21-47% и микрокремнезема на 26-30%.

Таблица 3 - Составы смесей и свойства бетонов с добавками МК, СП, НТФ и МБ

Ц	Состав бетонных смесей, кг/м ³				Свойства бетона		Экономия, %	
	Добавки	П	Щ	В	R	W	СП	МК
300	МК=32; СП=6,6; НТФ=0,03	740	1120	174	42,3	W12	-	-
	МБ10-0=35				45,4	W12	47	-
	МБ10-30=36				45,0	W12	44	29
310	МК=45; СП=6,9; НТФ=0,05	740	1125	164	59,6	W16	-	-
	МБ10-0=50				63,0	W16	28	-
	МБ10-30=50				64,6	W16	28	30
450	МК=45; СП=6,6; НТФ=0,05	665	1060	170	70,0	W18	-	-
	МБ10-0=50				76,1	W18	24	-
	МБ10-30=52				78,3	W18	21	27
500	МК=60; СП=11,2; НТФ=0,07	580	1080	166	85,1	W20	-	-
	МБ10-0=70				92,2	W20	37	-
	МБ10-30=70				94,0	W20	37	26

Обозначено: **R** – прочность бетона на сжатие в возрасте 28 суток по ГОСТ 10180, МПа;
W – марка бетона по водонепроницаемости по ГОСТ 12730.5.

Таким образом, органические и минеральные добавки, соединенные в единый продукт в новой отпускной форме – комплексный органоминеральный модификатор бетона, обретают новое качество – становятся более эффективными.

Исследование влияния основных процессов механизма действия комплексных органоминеральных модификаторов на формирование структуры цементных систем

Из многочисленных достижений науки о бетоне наиболее значимыми оказались те, которые углубили наши представления о процессах, происходящих на микроуровне и способствующих улучшению основных характеристик материала – прочности, деформативности, коррозионной стойкости. Среди них работы И.Н.Ахвердова, В.В.Бабкова, А.А.Байкова, Ю.М.Баженова, П.Г.Комохова, К.Г.Красильникова, Ю.Р.Кривобородова, Т.В.Кузнецовой, В.С.Лесовика, В.В.Михайлова, В.И.Морозова, О.П.Мчедлова-Петросяна, А.Ф.Полака, И.В.Пухаренко, П.А.Ребиндера, С.В.Самченко, Х.Ф.У.Тэйлора, В.Г.Хозина, Е.М.Чернышова, А.Е.Шейкина и др., которые дали научное обоснование процессов гидратации цемента и формирования структуры цементного камня.

Особенности механизма действия МБ в цементных системах связаны как с их качественным и количественным составом, так и с их отпускной формой и агрегатным состоянием. При затворении водой и перемешивании происходит постепенное растворение слоя органических компонентов «склеивающих» водонерастворимые частицы минеральной части. В результате прочные и устойчивые в воздушной среде гранулы модификатора в водной среде дезагрегируются с образованием раствора органической части и равномерно распределенных в системе частиц минеральной части. По мере растворения органических компонентов и дезагрегации гранул МБ в жидкую фазу «порционно» поступают молекулы СП и НТФ, которые пластифицируют и стабилизируют цементную систему. Время и скорость процессов растворения и дезагрегации зависят от интенсивности перемешивания и В/МБ (см. рис.4). Возможно, именно «порционное» поступление СП и НТФ в жидкую фазу и растянутая во времени дезагрегация гранул МБ и соответственно насыщение системы ультрадисперсными частицами МК является причиной пони-

женной водопотребности или сравнительно низких расходов СП для получения цементных систем заданной подвижности.

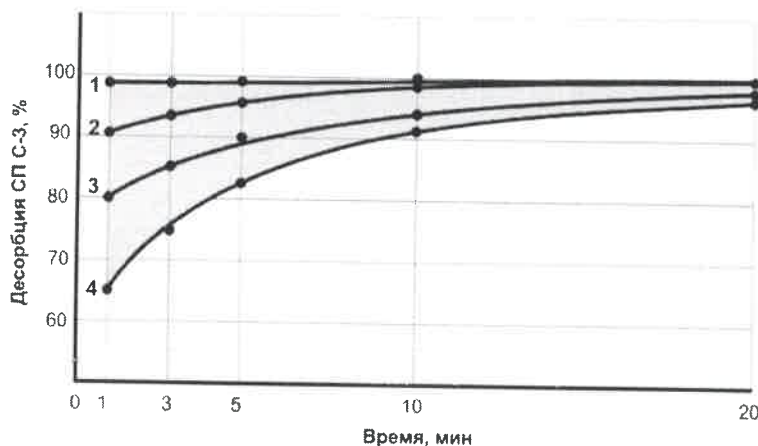


Рисунок 4 - Кинетика десорбции СП С-3 из гранул МБ10-0 при различном соотношении В/МБ

1 - В/МБ=1,00
2 - В/МБ=0,80
3 - В/МБ=0,65
4 - В/МБ=0,50

Варьирование соотношением МК/ЗУ в составе минеральной части, а также количеством органической части (СП) в составе МБ, за счет развития взаимосвязанных коллоидно-химических и физических явлений, позволяет направленно управлять свойствами цементного теста и структурообразованием цементного камня. Можно отметить, что органические и минеральные компоненты МБ разнонаправленно влияют на вязкость, сроки схватывания, кинетику нарастания пластической прочности и тепловыделение цементных систем (см. рисунки 5 и 6).

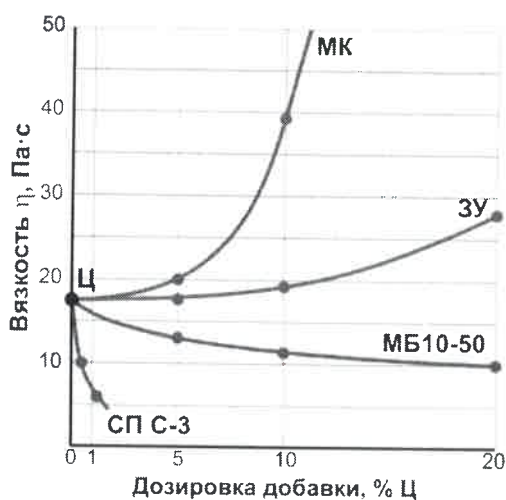


Рисунок 5 - Вязкость цементного теста
градиент скорости сдвига = $5,705 \text{ с}^{-1}$
 $V/(Ц+Добавка) = 0,24$

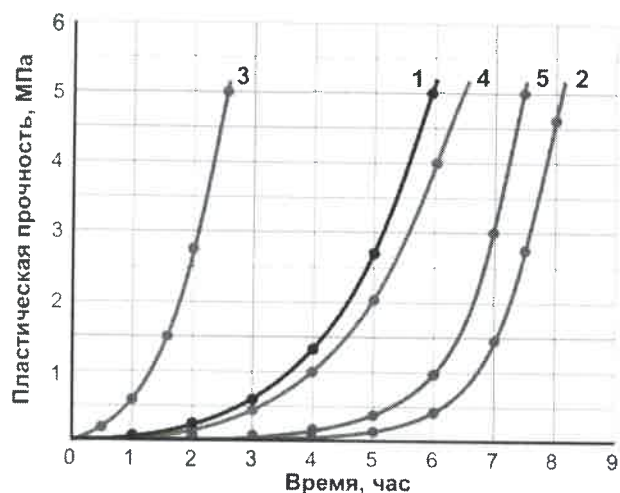


Рисунок 6 - Кинетика нарастания пластической прочности цементных систем
1 - 100% Ц; 2 - 99% Ц + 1% СП С-3; 3 - 80% Ц + 20% МК;
4 - 80% Ц + 20% ЗУ; 5 - 80% Ц + 20% МБ10-50

Использование МБ в значительной степени влияет на процессы гидратации цемента, формирования фазового состава новообразований и поровой структуры цементного камня. Общие тенденции изменения степени гидратации цемента, фазового состава и поровой структуры цементного камня в зависимости от состава и дозировки МБ, а также условий твердения приведены на рисунке 7 (численные показатели приведены в тексте диссертации).

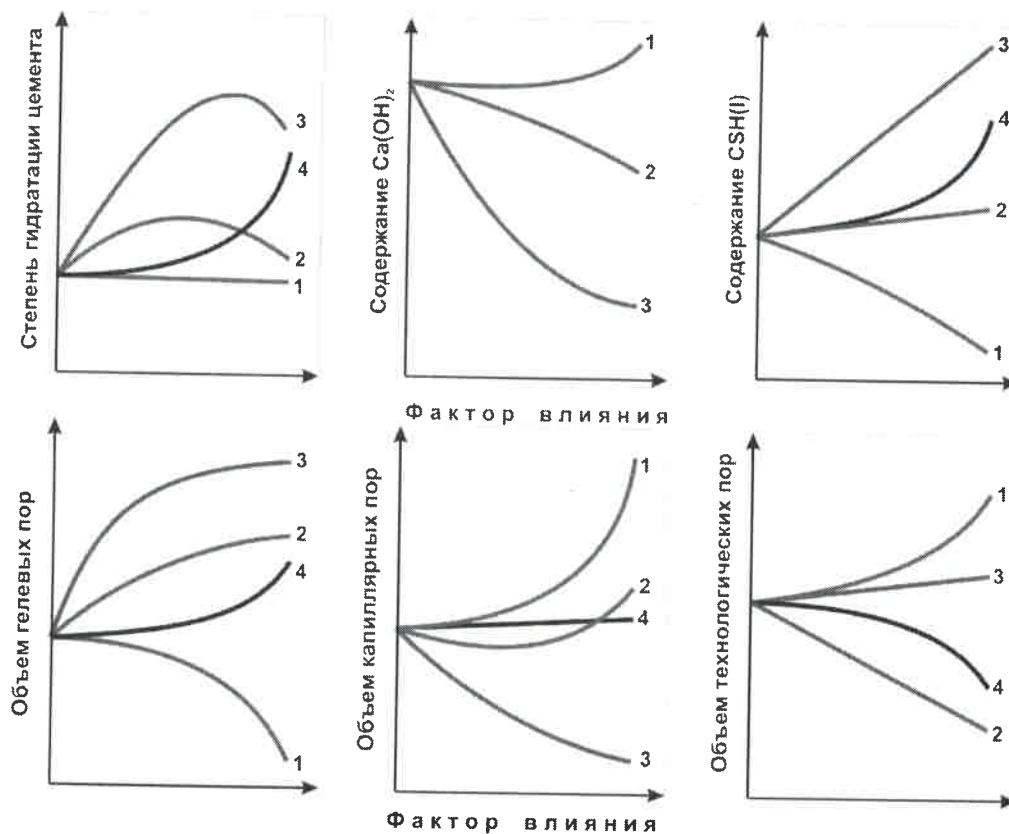


Рисунок 7 - Тенденции изменения фазового состава и поровой структуры цементного камня в зависимости от условий твердения, состава и дозировки МБ

Факторы влияния: 1 – доля ЗУ в составе минеральной части МБ (0...90%); 2 – количество СП в составе МБ (6...14%); 3 – дозировка МБ (0...50% Ц); 4 – температура твердения (20...200⁰С).

Результаты, приведенные на рисунке 8, отражающие проявление «химического фактора» в механизме действия МБ на структуру цементных систем, который связан с пуццолановой активностью (содержанием SiO_2 и удельной поверхностью) их минеральной части, подтверждают, что именно эти характеристики объясняют выявленные различия в фазовом составе цементного камня в зависимости от состава, введенного в цементную систему модификатора.

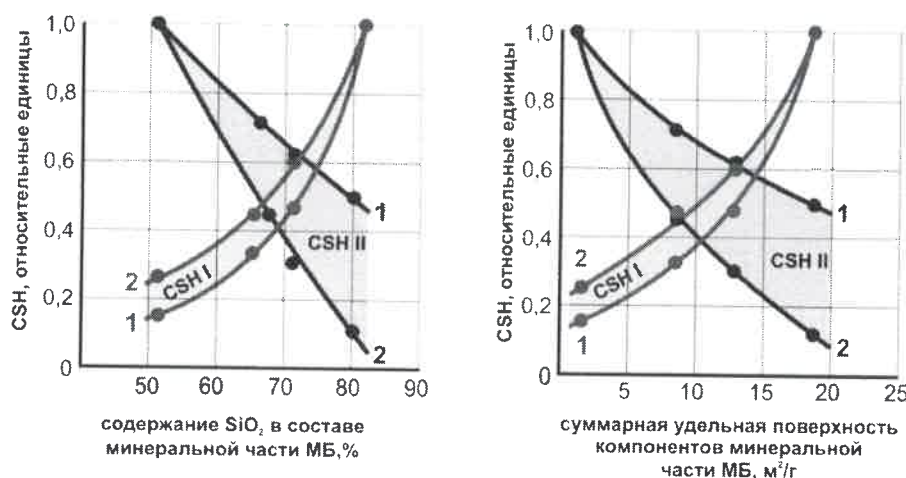
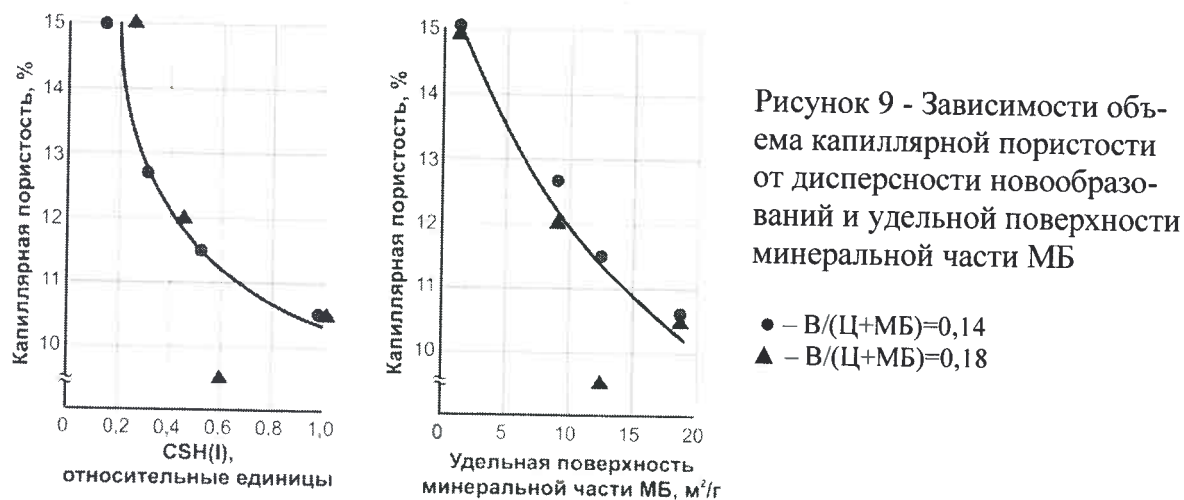


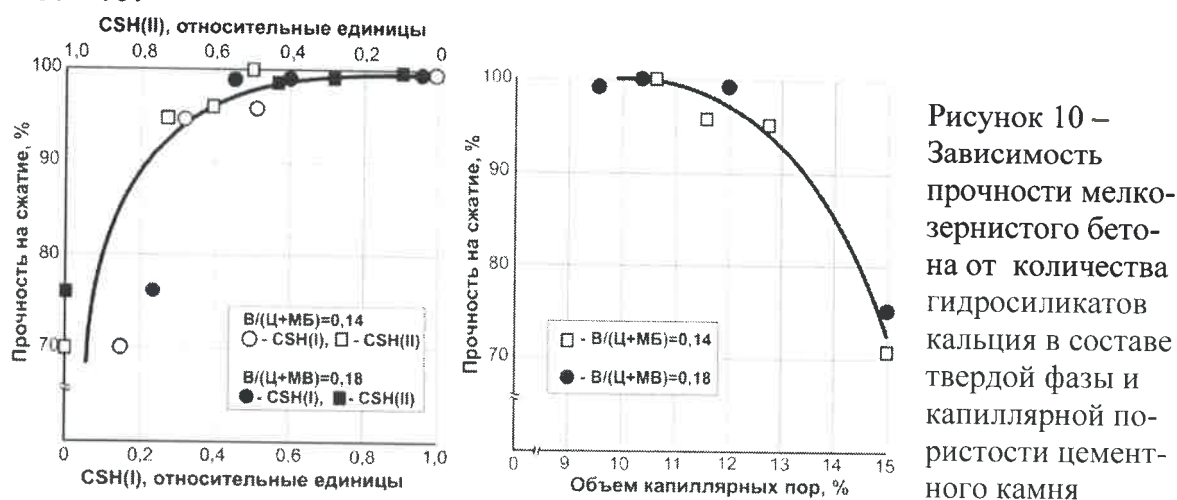
Рисунок 8 - Зависимости образования CSH(I) и CSH(II) в цементном камне от содержания SiO_2 и удельной поверхности минеральной части МБ

1 – $V/(\text{Ц}+\text{МБ})=0,14$
2 – $V/(\text{Ц}+\text{МБ})=0,18$

Результаты, приведенные на рисунке 9, отражающие проявление «физического фактора» в механизме действия МБ на структуру цементных систем, подтверждают известное представление В.Б.Ратинова о взаимосвязи фазового состава новообразований и пористости цементных систем.



Нелинейные зависимости прочности цементных систем от количества гидросиликатов кальция и объема капиллярной пористости (см. рисунок 10), связанных с содержанием SiO_2 и удельной поверхностью минеральной части МБ, показывают, что изменения только фазового состава («химический фактор») или только пористости («физический фактор») цементного камня не может в полной мере отражать изменения прочности, а следовательно, и самостоятельно характеризовать структуру цементных систем.



Основываясь на полученных результатах, можно констатировать, что существует пороговое соотношение между высокоактивным ультрадисперсным и менее активным грубодисперсным материалами в минеральной части МБ, при котором в составе новообразований формируется оптимальный баланс между гидросиликатами кальция разной основности CSH(I) и CSH(II), а также порами разной степени дисперсности, что в конечном итоге приводит к качественным изменениям в структуре высокопрочных цементных систем. Это дает основание предположить, что модификаторы, минеральная часть которых состоит только из МК или смеси МК и

ЗУ в соотношении 70/30 или 50/50 могут практически одинаково влиять на свойства бетона.

Особенности формирования иерархической микро- и наноструктуры цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами. Бетон с позиции физико-химической механики дисперсных структур может быть охарактеризован как материал с коагуляционно-кристаллизационной капиллярно-пористой иерархической конгломератной (композитной) структурой твердения. Представление о структуре бетона, выявляющее иерархический характер его строения основывается на том, что каждый её уровень состоит из капиллярно-пористой деформируемой матрицы, в которую включены более крупные плотные условно недеформируемые зерна заполнителя, связанные с матрицей по поверхности контакта. Это представление А.М.Подвального о структуре бетона, частично совпадающее с первоначальной идеей В.Н.Юнга о цементном камне, как о «микробетоне», позволяет системно объяснить свойства бетона при различных воздействиях. Развитие методов и аппарата исследований, а также работы по модифицированию бетонов ультрадисперсными материалами позволили развить более глубокие представления об иерархической структуре цементных систем на микро и нано уровнях с учетом представлений о степени дисперсности и взаимосвязи элементов каркаса и поровой структуры. Введение в цементную систему МБ позволяет уменьшить водосодержание, равномерно распределить частицы в объеме цементного камня и заполнить пространство между грубодисперсными частицами цемента и ЗУ ультрадисперсными частицами МК таким образом, чтобы существенно уменьшить начальное расстояние между противостоящими участками поверхностей, которые имеют сходный с продуктами гидратации химический состав и являются центрами кристаллизации новообразований.

Теоретически расчет величины начального расстояния между противостоящими участками поверхности частиц в системе Ц-МК-СП-В может быть выполнен при следующих допущениях:

- твердые частицы и жидкая фаза равномерно распределены в цементной системе;

- цемент рассматривается в виде непористых частиц, равномерно распределенных в объеме суспензии микрокремнезем + жидкая фаза;

- микрокремнезем рассматривается в виде непористых шарообразных частиц, равномерно распределенных в жидкой фазе - водном растворе суперпластификатора;

- плотность жидкой фазы принимается равной 1000 кг/м^3 в связи с низкой концентрацией раствора суперпластификатора в общем объеме воды затворения;

- объемом вовлеченного в систему воздуха (3-5%) можно пренебречь.

Тогда величина начального расстояния между противостоящими участками поверхности частиц в системе Ц-МК-СП-В может быть рассчитана по формулам:

$$h_{\text{ц}} = 2 \left[\frac{a}{\rho_{\text{МК}}} + \frac{v(1+a)}{1000} \right] / S_{\text{ц}} \quad (1), \quad h_{\text{пч}} = \frac{2v(1+a)}{1000(aS_{\text{МК}} + S_{\text{ц}})} \quad (2)$$

где:

$h_{\text{ц}}, h_{\text{пч}}$ – начальное расстояние между частицами цемента и поверхностью частиц в системе Ц-МК-СП-В (м);

$\rho_{\text{МК}}$ – истинная плотность микрокремнезема (2200 кг/м^3);

a – дозировка микрокремнезема от массы цемента (массовых долей);

V – водотвердое отношение $V/(Ц+МК)$;
 $S_{ц}$, $S_{МК}$ – удельная поверхность цемента и микрокремнезема ($350 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $20100 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Расчетные величины, приведенные на рисунке 11 показывают что, несмотря на линейное увеличение расстояния между частицами цемента (прямые 1б, 2б и 3б), расстояние между поверхностью частиц в системе Ц-МК-СП-В с увеличением дозировки МК при различных $V/(Ц+МК)$ уменьшается неравномерно (кривые 1а, 2а и 3а).

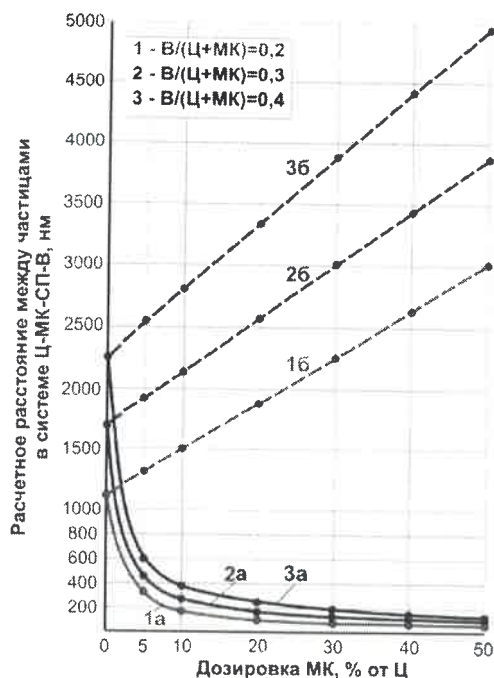


Рисунок 11 - Начальное расстояние между поверхностью частиц (а) и частицами цемента (б) в системе Ц-МК-СП-В

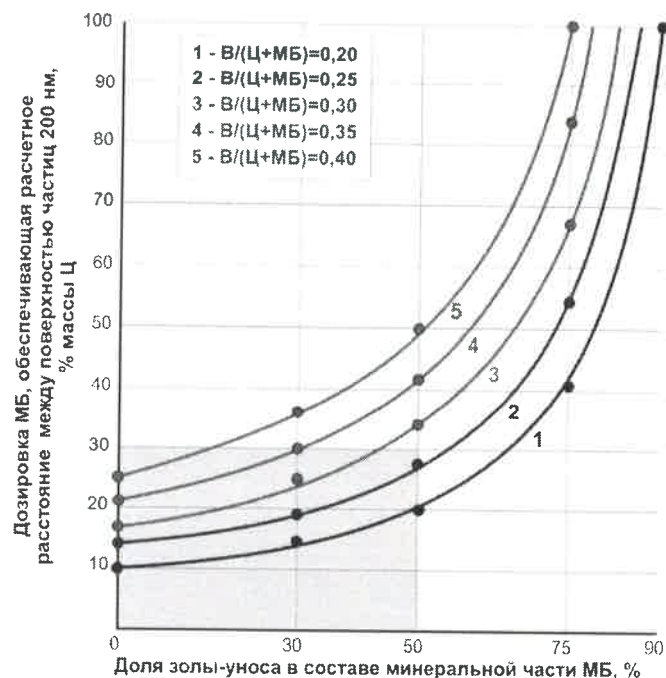


Рисунок 12 - Дозировки МБ, обеспечивающие расстояние 200 нм между поверхностью частиц в системе Ц-МБ-В

При повышении дозировки МК до 10% массы цемента начальное расстояние между поверхностями частиц резко в 6 раз снижается и может составлять, в зависимости от $V/(Ц+МК)$, 186...373 нм. Дальнейшее увеличение дозировки МК на 10% (до 20-50% массы цемента) ведет к менее значительным (в 1,7-1,1 раза) изменениям начального расстояния между поверхностями частиц, которое может в зависимости от $V/(Ц+МК)$ составлять 58...220 нм.

Дополнительное введение в цементную систему ЗУ не приведет к изменению формул 1 и 2, так как ЗУ может рассматриваться в виде непористых шарообразных частиц с истинной плотностью равной истинной плотности МК ($2200 \text{ кг}/\text{м}^3$) и с удельной поверхностью практически соответствующей удельной поверхности цемента ($310\text{-}330 \text{ м}^2/\text{кг}$). При этом замещение части ультрадисперсного МК на грубодисперсную ЗУ в составе минеральной части МБ будет приводить к снижению количества МК относительно массы цемента и, соответственно, к увеличению начального расстояния между поверхностями частиц или потребует повышения дозировки МБ в системе Ц-МБ-В (рисунок 12).

Полученные результаты показывают, что варьирование составом минеральной части (МК/ЗУ от 100/0 до 50/50) и дозировкой МБ (от 10% до 30% массы цемента) позволяет ограничить рост кристаллов в направлении перпендикулярном

поверхности смежных частиц до 100 нм в широком диапазоне водотвердых отношений $V/(Ц+МБ)=0,2-0,4$.

Вместе с тем, при дальнейшем твердении степень гидратации цемента постепенно доходит до 50-70%, что влечет за собой высвобождение значительных объемов толщиной до 1-2 мкм, изначально занимаемых частицами цемента.

Таким образом, можно предположить, что структура высокопрочного цементного камня с МБ в зависимости от начального расположения частиц в системе, а также степени дисперсности и фазового состава новообразований будет состоять из трех областей (см. рисунок 13).

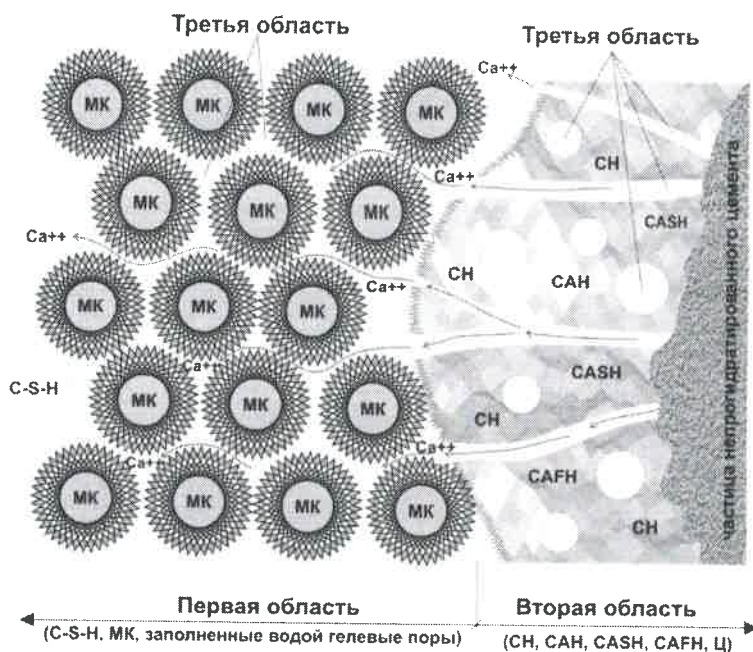


Рисунок 13 –
Схема структуры и процессов ограничения роста кристаллов в системе Ц-МБ-В

Первая область – пространство между частицами цемента и ЗУ, заполненное МК и жидкой фазой, в котором свободные локальные объемы для роста кристаллов ограничены поверхностями частиц МК, а формирование структуры происходит согласно А.А.Байкову вследствие растворения поверхностных слоев цемента и диффузии гидратированных ионов в глубину пространства. При этом поверхность частиц МК является поставщиком кремнекислородных анионов в центральные зоны межзернового пространства, куда поступают ионы кальция от поверхности частиц цемента, а кремнекислородные анионы из-за больших размеров и малой подвижности практически не доходят. Изменяя количество СП и МК в составе МБ и его дозировку, можно сбалансировать процесс выделения ионов кальция и их связывания кремнекислородными анионами, как напрямую - путем изменения скорости процессов гидратации цемента и величины активной поверхности МК, так и опосредованно - путем изменения скорости диффузии Ca^{++} за счет варьирования расстоянием между частицами и зарядом их поверхности в системе.

Возможность направленного регулирования процессов образования геля CSH за счет МБ, способствует значительному увеличению в его составе количества низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(I), которые кристаллизуются в виде тонких переплетенных волокон, деформируемых листов или пластинок толщиной 2,5-7 нм, шириной 35-50 нм и длиной менее 1 мкм, прочность которых может достигать 1000-1300 МПа. Поэтому образующийся гель CSH представляет

собой наносистему (наноккомпозит) – гетерогенный материал, находящийся в ограниченном пространстве МК, в котором в одном из трех измерений имеет размер не более 100 нм. Исходя из основных положений синергетики дисперсно-наполненных композитов, в граничном слое по поверхности частиц МК образуется оболочка из геля CSH, отдельные кристаллы которого сближаются и их граничные слои начинают взаимодействовать между собой, образуя протяженную пленочную форму, а сам гель начинает проявлять специфические свойства – резкое повышение прочности, плотности и стойкости.

Таким образом, при определенном составе и дозировке МБ, а также водотвердом отношении происходит трансформация геля CSH из объемного состояния в пленочное, с формированием граничных слоев, структура которых соответствует CSH(I). По существу, используя органоминеральные модификаторы, влияющие на направленный синтез гидросиликатов кальция и создающие условия для самоорганизации нанообъекта – пленочной формы геля CSH(I), мы имеем технологический прием, регулирующий структуру и состав цементного камня в масштабах до 100 нм.

Вторая область – пространство, изначально занимаемое частицами цемента, высвобождение которого обусловлено уменьшением их размеров в процессе гидратации, в котором формирование структуры, по-видимому, происходит согласно М.М.Сычеву, как синтез твердого тела и обусловлено созданием «стесненных условий», при которых частицы находятся так близко одна к другой, что начинают действовать силы дальней связи и полярные группы на поверхности работают, как кристаллизационные контакты валентного типа. В связи с ограничением пространства вдоль поверхности частиц цемента их размером и в перпендикулярном направлении величиной 1-2 мкм, а также снижением концентрации ионов Ca^{++} за счет начального замедления гидратации цемента и повышенного связывания их в гидросиликаты кальция, в данной области наиболее вероятно образование небольших 1-30 мкм кристаллогидратов портландита, этtringита, гидроалюминатов и гидроалюмоферитов кальция, имеющих размеры значительно меньшие, чем в обычном цементном камне.

Третья область – поровое пространство, распределенное в структуре цементного камня в зависимости от размеров и морфологии, образующих его кристаллов новообразований. Проведенные исследования показали, что гелевые поры надмолекулярного уровня дисперсности диаметром $1 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ мкм, образование которых связано со степенью гидратации и содержанием высокодисперсных гидратов типа CSH(I) в нормальных условиях эксплуатации (влажность более 10%) могут рассматриваться, как межслоевое пространство заполненное водой, которая является частью структуры и более организована (имеет плотность 1200-1350 кг/м³), ведет себя как твердое тело, способствует жесткости системы и повышает её модуль упругости.

Распределение капиллярных пор в объеме цементного камня с учетом его деления на две области с различной дисперсностью новообразований происходит неравномерно. Микрокапилляры субмикроскопического уровня дисперсности диаметром $5 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ мкм концентрируются, в основном, в первой области, насыщенной гидросиликатами кальция. Макрокапилляры микроскопического уровня дисперсности диаметром $1 \cdot 10^{-1} \dots 2 \cdot 10^1$ мкм располагаются преимущественно во второй области, сформированной более крупными кристаллами портландита, этtringита, гидроалюминатов и гидроалюмоферитов кальция.

Технологические поры макроскопического уровня дисперсности диаметром $2 \cdot 10^1 \dots 2 \cdot 10^3$ мкм в виде воздушных пузырьков располагаются в насыщенной жидкой фазой первой области, так как по своему происхождению связаны с вовлеченным или заземленным воздухом, раковинами и т.п.

Представленное выше деление структуры высокопрочных цементных систем с МБ в зависимости от степени дисперсности частиц, фазового состава и свойств новообразований на отдельные области носит условный характер. В действительности, с учетом полифракционного состава частиц цемента и золы-уноса, при котором размеры частиц могут отличаться до 100 раз, а также возможности кристаллизации различных новообразований в поровом пространстве между отдельными областями цементного камня нет четких границ и всегда присутствует переходная зона, где происходит взаимопроникновение кристаллогидратов различного уровня дисперсности.

Таким образом, основываясь на работах Т.Пауэрса и А.Е.Шейкина и полученных представлениях о микро- и наноструктуре, а также физических свойствах цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами, твердую фазу цементного камня можно условно разделить на гелевую и кристаллическую части.

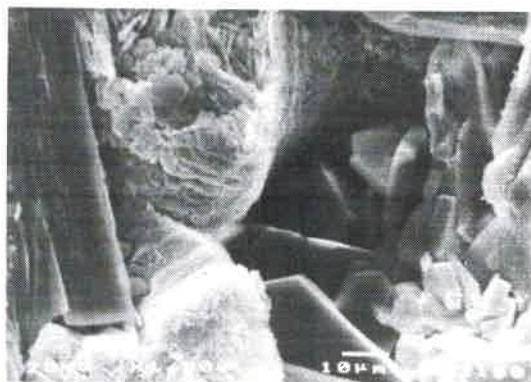
Гелевая часть включает в себя слабозакристаллизованную твердую фазу (субмикрорекристаллы) и имеет преимущественно слоистую структуру, состоящую, в основном, из гидросиликатов кальция (CSH), между которыми через тонкие водные прослойки действуют межмолекулярные силы сцепления Ван дер Ваальса, т.е. частицы твердой фазы в геле связаны обратимыми коагуляционными контактами. С учетом представлений об уровнях дисперсности к этой части относятся заполненные водой гелевые поры размером менее $5 \cdot 10^{-3}$ мкм, а также ультрадисперсные частицы МК (рисунок 14а).

а) Гелевая часть



увеличение в 1000 раз

б) Кристаллическая часть



увеличение в 1000 раз

Рисунок 14 – Микрофотографии характерных участков цементного камня

Под кристаллической частью подразумевается пронизывающий гель кристаллический сросток, в котором кристаллогидраты имеют сплошную (не слоистую) структуру и связаны друг с другом химическими связями. Частицы твердой фазы в этой составляющей цементного камня связаны между собой кристаллизационными контактами. С учетом представлений об уровнях дисперсности сюда можно отнести портландит (CH), этtringит (CASH), гидроалюминаты (CAH) и гидроалюмофериты (CAFH) кальция, а также зерна непрогидратированного цемента и грубодисперсные частицы золы-уноса (рисунок 14б).

Оценку зависимости деформационных характеристик (модуля упругости и меры ползучести) высокопрочных цементных систем от параметров структуры (фазового состава и пористости) цементного камня, проводили путем сравнения равнопрочных мелкозернистых бетонов с одинаковым объемом цементного камня $0,46-0,47 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ($\text{Ц}+\text{МБ}=742-781 \text{ кг}/\text{м}^3$ и $\text{В}/(\text{Ц}+\text{МБ})=0,23$), но имеющих разные дозировки МБ14-50 от 0 до 50% массы цемента. Это позволило максимально исключить количество дополнительных факторов, влияющих на деформационные характеристики цементных систем. Физико-механические свойства мелкозернистых бетонов представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Физико-механические свойства мелкозернистых бетонов

МБ, % от Ц	Прочностные свойства		Деформационные свойства			
	R, МПа	R _б , МПа	E _б , МПа×10 ⁻³	ν _б	ε, ×10 ⁵	C, МПа ⁻¹ ×10 ⁵
0	93,4 / 101,5	79,3 / 80,9	38,2 / 39,1	0,23 / 0,25	68,8	3,40
10	109,3 / 111,4	81,0 / 82,6	44,1 / 45,0	0,27 / 0,27	72,5	1,37
20	110,0 / 112,1	74,9 / 81,2	41,8 / 42,3	0,24 / 0,24	74,5	1,84
50	92,2 / 104,6	63,7 / 76,0	38,1 / 38,5	0,25 / 0,24	71,3	2,06

Обозначено: R – кубиковая прочность на сжатие в возрасте 28/210 суток, R_б – призмная прочность на сжатие в возрасте 28/210 суток, E_б – начальный модуль упругости в возрасте 28/210 суток, ν_б – коэффициент Пуассона в возрасте 28/210 суток, ε – деформации усадки в возрасте 210 суток, C – мера ползучести в возрасте 210 суток.

Присутствие в исследуемых мелкозернистых бетонах МБ14-50 в разных дозировках, позволяло варьировать составом и структурой цементного камня. В таблице 5 приведена информация о фазовом составе и дифференциальной пористости цементного камня в возрасте 210 суток нормального твердения.

Таблица 5 - Экспериментальные и расчетные характеристики цементного камня

МБ % от Ц	Характеристики цементного камня									
	экспериментальные данные						расчетные данные			
	α, %	Ca(OH) ₂ , мг/г	CSH(I), отн.ед.	пористость, %			E _{цк} , МПа×10 ⁻³	C _{цк} , МПа ⁻¹ ×10 ⁵	q _г	q _к
				V _г	V _с	V _о				
0	63	9,1	1,0	17,5	12,5	32,5	17,7	7,16	0,42	0,45
10	59	5,9	1,4	21,7	9,0	33,6	32,8	2,88	0,47	0,44
20	64	3,2	2,6	23,3	6,7	33,6	27,4	3,98	0,53	0,39
50	66	2,9	8,1	27,9	3,1	34,5	23,6	4,46	0,59	0,37

Обозначено: α – степень гидратации цемента, V_г – гелевая пористость (диаметр пор $1 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ мкм), V_с – капиллярная пористость (диаметр пор $5 \cdot 10^{-3} \dots 2 \cdot 10^1$ мкм), V_о – общая пористость (диаметр пор $1 \cdot 10^{-3} \dots 2 \cdot 10^3$ мкм), E_{цк} – начальный модуль упругости, C_{цк} – мера ползучести, q_г и q_к – объемы гелевой и кристаллической частей в единице объема цементного камня.

Учитывая, что ползучесть мелкозернистого бетона предопределяется ползучестью цементного камня, а модуль упругости песка равен $60 \cdot 10^3$ МПа, на основании экспериментальных данных о деформационных характеристиках мелкозернистого бетона (таблица 4), были получены расчетные значения модуля упругости и меры ползучести цементного камня (см. таблицу 5).

Используя данные о модуле упругости и мере ползучести цементного камня,

а также объемы гелевой и кристаллической частей цементного камня, рассчитанные с учетом массы и плотности входящих в них компонентов (см. таблицу 5), по формулам (3) и (4) можно получить информацию о влиянии дозировки МБ на соотношение жесткостей и модулей упругости составляющих частей цементного камня, а также оценить модули упругости гелевой и кристаллической частей цементного камня.

$$C_{цк} = \frac{1}{E_{цк}} \cdot \frac{q_г E_г}{q_к E_к} \quad (3), \quad q_к E_к + q_г E_г = q_{цк} E_{цк} = E_{цк} \quad (4)$$

где:

$C_{цк}$ и $E_{цк}$ – мера ползучести и модуль упругости цементного камня, МПа^{-1} и МПа ;

$q_{цк}$ – удельный объем цементного камня, равен 1;

$q_к$ и $q_г$ – объем кристаллической и гелевой частей в единице объема цементного камня;

$E_к$ и $E_г$ – модуль упругости кристаллической и гелевой частей цементного камня, МПа ;

$q_к E_к$ и $q_г E_г$ – жесткость кристаллической и гелевой частей цементного камня, МПа .

Данные о влиянии МБ на соотношение деформационных характеристик, а также расчетные модули упругости гелевой и кристаллической частей цементного камня приведены на рисунке 16.

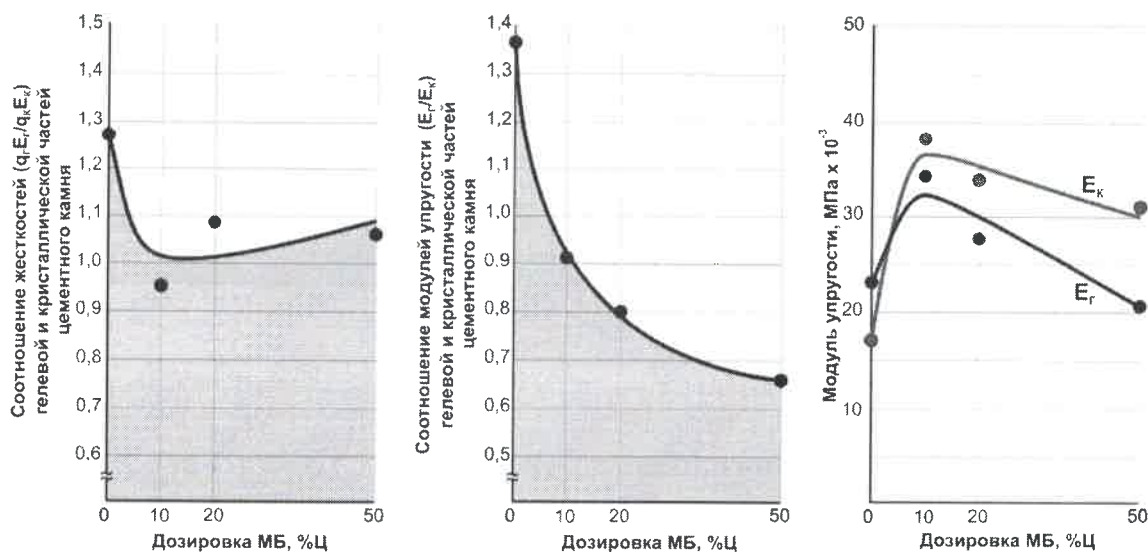


Рисунок 16 – Влияние дозировки МБ на расчетные деформационные характеристики гелевой и кристаллической частей цементного камня

Полученные результаты показали, что изменение деформационных свойств высокопрочного мелкозернистого бетона под влиянием комплексного органоминерального модификатора МБ14-50 связано с изменением структурных (качественных) характеристик цементного камня, т.е. объема гелевой и кристаллической частей и их модулей упругости (рисунок 17). При этом можно заметить, что лучшие сочетания прочности, модуля упругости и меры ползучести достигаются при дозировках МБ в диапазоне 10...20% от массы цемента, при которых значения модулей упругости гелевой и кристаллической частей цементного камня достигают максимальных значений, а соотношение их жесткостей ($q_г E_г / q_к E_к = 0,95-1,09$) наиболее близко к единице (см. рисунок 16).

Таким образом, варьируя составом и дозировками МБ, за счет изменения структуры цементных систем, можно регулировать в широком диапазоне деформационные характеристики равнопрочных бетонов.



Рисунок 17 – Изменение прочности, модуля упругости и меры ползучести высокопрочного мелкозернистого бетона в зависимости от качества цементного камня (дозировки МБ)

1 – прочность на сжатие
2 – начальный модуль упругости
3 – мера ползучести

Исследование влияния комплексных органоминеральных модификаторов на свойства бетонных смесей и бетонов

Исследование свойств бетонных смесей и бетонов осуществлялось с учетом концепции бетонов с ВЭС, которая заключается в следующем:

- доступная технология производства высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонных смесей и бетонов с широким диапазоном свойств, основанная на использовании сложившейся производственной базы, традиционных материалов и комплексных органоминеральных модификаторов;

- заданные физико-технические характеристики бетонов – высокая прочность, низкая проницаемость для воды и газов, низкие экзотермия, усадка и ползучесть, повышенные коррозионная стойкость и долговечность, т.е. свойства, сочетание которых или преобладание одного из которых обеспечивает высокую надежность конструкций в зависимости от конкретных условий эксплуатации.

Влияние состава и дозировки комплексных органоминеральных модификаторов на свойства бетонных смесей и бетонов. Проведены исследования и установлены закономерности влияния состава и дозировки МБ на свойства широкой гаммы бетонных смесей и бетонов, которые показали, что комбинирование высокоактивного ультрадисперсного МК с менее активной грубодисперсной ЗУ, совместно с СП в едином продукте – комплексном органоминеральном модификаторе, приводит к повышению их эффективности. Выявлена тенденция изменения основных свойств бетонных смесей и бетонов в зависимости от состава МБ (см. рисунок 18).

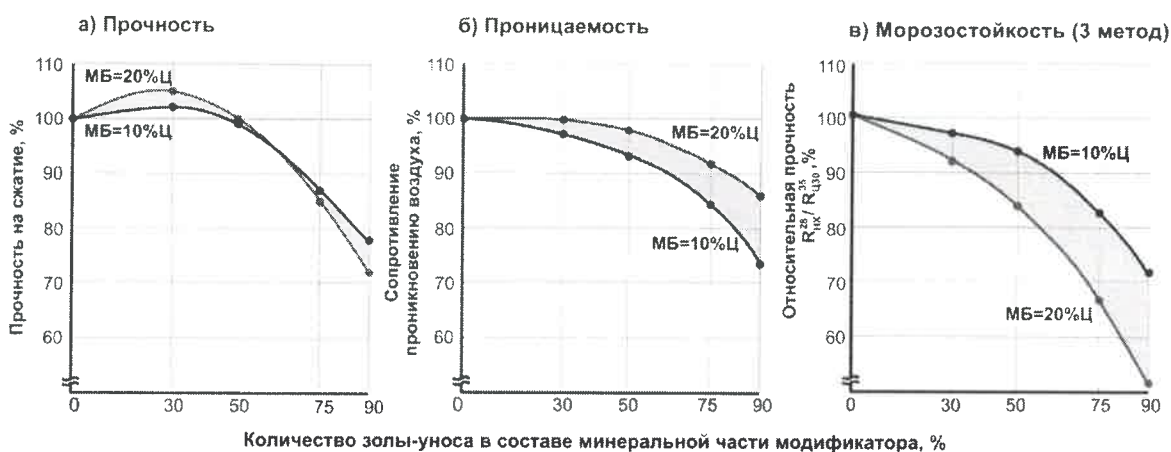


Рисунок 18 - Влияние соотношения ультра- и грубодисперсных материалов в составе минеральной части МБ на основные свойства бетонов

Установлено, что замещение в составе минеральной части МБ до 50% МК на ЗУ практически не изменяет свойства бетонных смесей, а также основные свойства бетонов (прочность, проницаемость и морозостойкость). С увеличением доли ЗУ в составе минеральной части МБ до 75-90% бетон становится более проницаемым, менее прочным и морозостойким.

Высокоподвижные бетонные смеси с МБ по сравнению с обычными бетонными смесями с суперпластификатором в меньшей мере склонны к водоотделению, отличаются повышенной связанностью-нерасслаиваемостью, обладают более стабильной консистенцией и сохраняемостью подвижности во времени (см. таблицу 6).

Таблица 6 - Изменение подвижности бетонных смесей во времени

Состав бетонных смесей, кг/м ³						Подвижность бетонных смесей (ОК), см в течение ... час.					
Ц	МБ10-50	СП С-3	П	Ш	В	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
400	0	2,4	840	970	175	20	19	16	12	6	-
410	25	0	800	965	181	20	19	17	15	12	-
402	41	0	810	965	170	22	22	21	20	18	12
405	80	0	803	955	150	24	24	23	23	22	18

Выявленные закономерности изменения основных свойств цементных систем в зависимости от дозировки МБ позволили определить рациональные расходы цемента и водовяжущие отношения В/(Ц+МБ) для получения бетонных смесей и бетонов с заданными физико-техническими характеристиками (рисунок 19).

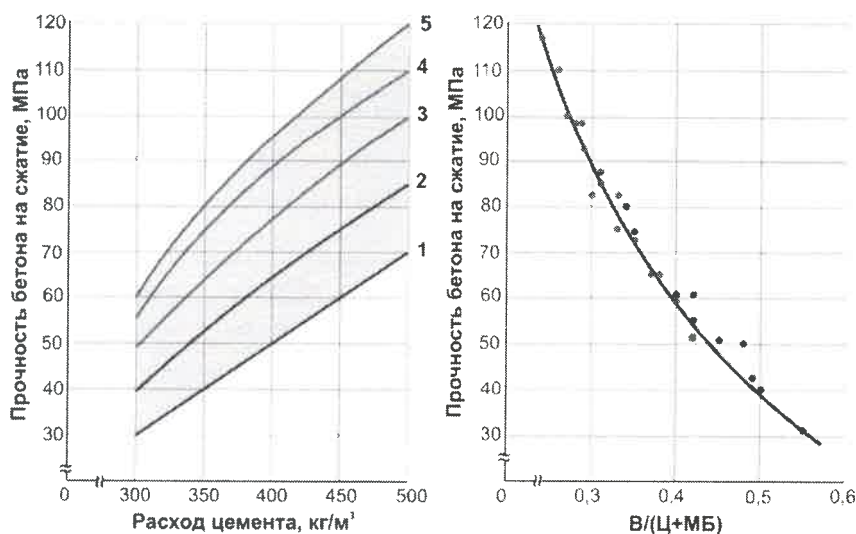


Рисунок 19 - Расходы цемента и водовяжущие отношения В/(Ц+МБ) для получения бетонов заданной прочности на основе МБ

1, 2, 3, 4, 5 – бетоны с дозировкой модификатора МБ 10-50 5, 10, 15, 20, 25 % массы цемента.

Использование МБ в оптимальных дозировках 10-15% массы цемента, обеспечивает получение высокопрочных бетонов (прочностью на сжатие 60-100 МПа), обладающих низкой проницаемостью (W12-W20) и высокой морозостойкостью (F200-F300) из высокоподвижных бетонных смесей (ОК=20-24 см) с расходом портландцемента 300-500 кг/м³, обладающих низкой водопотребностью (В/(Ц+МБ)=0,42±0,28), практически неизменным воздуховлечением (1,8±2,2%) и стабильной во времени консистенцией (в течение 2-3 часов), что особенно важно при длительной транспортировке смесей и возведении монолитных конструкций в условиях мегаполисов. Вместе с тем, для получения бетонов с прочностью более

100 МПа из высокоподвижных бетонных смесей (ОК=22-24 см) дозировка МБ может быть увеличена до 20-25% массы цемента. При этом расход портландцемента должен составлять 450-500 кг/м³ при В/(Ц+МБ) в диапазоне от 0,24 до 0,27.

Исследовано влияние различных температурных режимов на кинетику набора прочности бетонов и выявлены закономерности формирования прочностных свойств цементных систем с МБ, которые могут быть отражены, практически, одним температурно-временным параметром выдерживания бетона (ТВПБ), выраженным в °С·час, что позволяет производить предварительную оценку прочностных характеристик высокопрочных бетонов в конструкциях по результатам измерения температуры их твердения (рисунок 20).

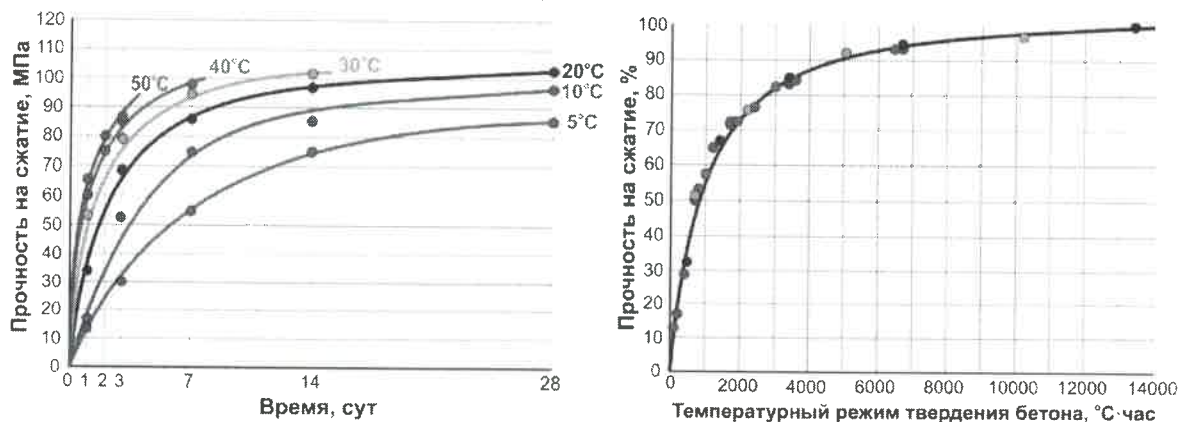


Рисунок 20 - Кинетика набора прочности бетона с МБ

Состав бетона (кг/м³): Ц=480, МБ10-30=120, П=678, Щ=983, В=154; ОК=24 см.

Дополнительная тепловая обработка в течение 6 часов при температуре 200⁰С позволяет значительно на 41-44% повысить прочность реакционных порошковых бетонов (РПБ) с МБ и довести её до уровня 180-190 МПа (см. таблицу 7).
Таблица 7 - Прочность реакционных порошковых бетонов с МБ

Состав смесей, кг/м ³				Прочность на сжатие, МПа в возрасте....суток				ΔR, %
Ц	МБ10-0	П	В	T=20 ⁰ С		T=200 ⁰ С		
				1	28	1	28	
1412	141	565	217	40,2	126,5	179,7	182,0	42 / 44
1298	260	519	218	34,7	130,1	187,1	186,3	44 / 41
1195	359	478	218	15,4	132,7	189,8	188,2	43 / 42

Обозначено: ΔR – прирост прочности РПБ при дополнительной тепловой обработке после 1 суток (перед чертой) и после 28 суток (после черты) к прочности бетона нормального твердения в возрасте 28 суток.

Это показывает концептуальные возможности развития сверхвысокопрочного реакционного порошкового бетона как композиционного материала, преимуществами которого являются высокие физико-механические характеристики, пониженная объемная плотность, доступность материалов и оборудования, необходимых для его производства и возможность проектирования уникальных конструкций и сооружений нового поколения.

Прочностные и деформационные характеристики различных цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами. Получены прочностные и деформационные характеристики (см. таблицу 8) различных высоко-

прочных цементных систем с МБ (конструкционного легкого, мелкозернистого и тяжелого бетонов), позволяющие расширить область их применения и дающие возможность осуществлять проектирование железобетонных конструкций с использованием традиционных методов расчета.

Таблица 8 - Составы и свойства бетонных смесей и бетонов

Материалы и характеристики бетонных смесей и бетонов	Значение показателей для бетонов...				
	Легкий	Мелкозернистый		Тяжелый	
	V _ф 53	V _ф 62	V _ф 86	V _ф 65	V _ф 80
<i>Составы бетонных смесей</i>					
цемент, кг/м ³	492	624	699	447	496
песок, кг/м ³	590	1287	899	775	758
щебень, кг/м ³	-	-	-	954	879
гравий керамзитовый, кг/м ³	590	-	-	-	-
модификатор, кг/м ³	74**	134**	190*	60**	120*
минеральный порошок, кг/м ³	-	-	260	-	-
вода, л/м ³	177	193	200	154	144
<i>Свойства бетонных смесей</i>					
средняя плотность, кг/м ³	1923	2238	2247	2390	2397
подвижность (осадка/расплав конуса), см	22 / -	22 / -	- / 70	22 / -	22 / -
<i>Свойства бетонов</i>					
средняя плотность, кг/м ³	1896	2208	2224	2390	2393
кубиковая прочность на осевое сжатие, МПа	69,0	81,7	112,0	85,7	105,2
призменная прочность на осевое сжатие, МПа	62,0	73,5	101,6	79,0	95,9
коэффициент призменной прочности R/R _б	0,91	0,90	0,91	0,92	0,91
прочность на растяжение при изгибе, МПа	4,9	8,5	9,9	8,1	10,0
прочность на осевое растяжение, МПа	2,9	5,3	6,0	5,6	6,7
коэффициент Пуассона	0,18	0,21	0,22	0,22	0,20
начальный модуль упругости E _б , ГПа	25,3	34,7	42,0	43,5	46,0
продольная резонансная частота колебаний, Гц	4818	5251	5510	5674	5565
динамический модуль упругости E _д , ГПа	28,5	39,4	43,9	49,7	48,1
E _б /E _д	0,89	0,88	0,96	0,88	0,96

Примечания: Использовались органоминеральные модификаторы бетона *) – МБ10-30 и **) – МБ10-50. Средняя плотность легкого бетона в сухом состоянии – 1808 кг/м³. Фактический класс бетона по прочности V_ф определялся при коэффициенте вариации V=13,5%. Характеристики бетонов определены в возрасте 28 суток.

Прочностные характеристики (кубиковая и призменная прочность на сжатие, прочность на осевое растяжение и растяжение при изгибе), начальный модуль упругости и коэффициент Пуассона высокопрочных цементных систем с МБ превышают уровень нормируемых сводом правил СП 63.13330.2012 значений для бетонов соответствующих классов по прочности на сжатие (см. рисунок 21) и, в целом, соответствуют общепринятым зависимостям, полученным для высокопрочных бетонов. При этом высокопрочные бетоны характеризуются повышенным значением коэффициента призменной прочности 0,90-0,92, а их верхняя граница микротрещинообразования сближается с призменной прочностью.

Полученные значения начального модуля упругости для высокопрочных конструкционных легких и мелкозернистых бетонов позволяют расширить область (верхнюю границу) нормативных значений для этих бетонов с класса В40 до классов В50 и В90, соответственно (см. рисунок 21).

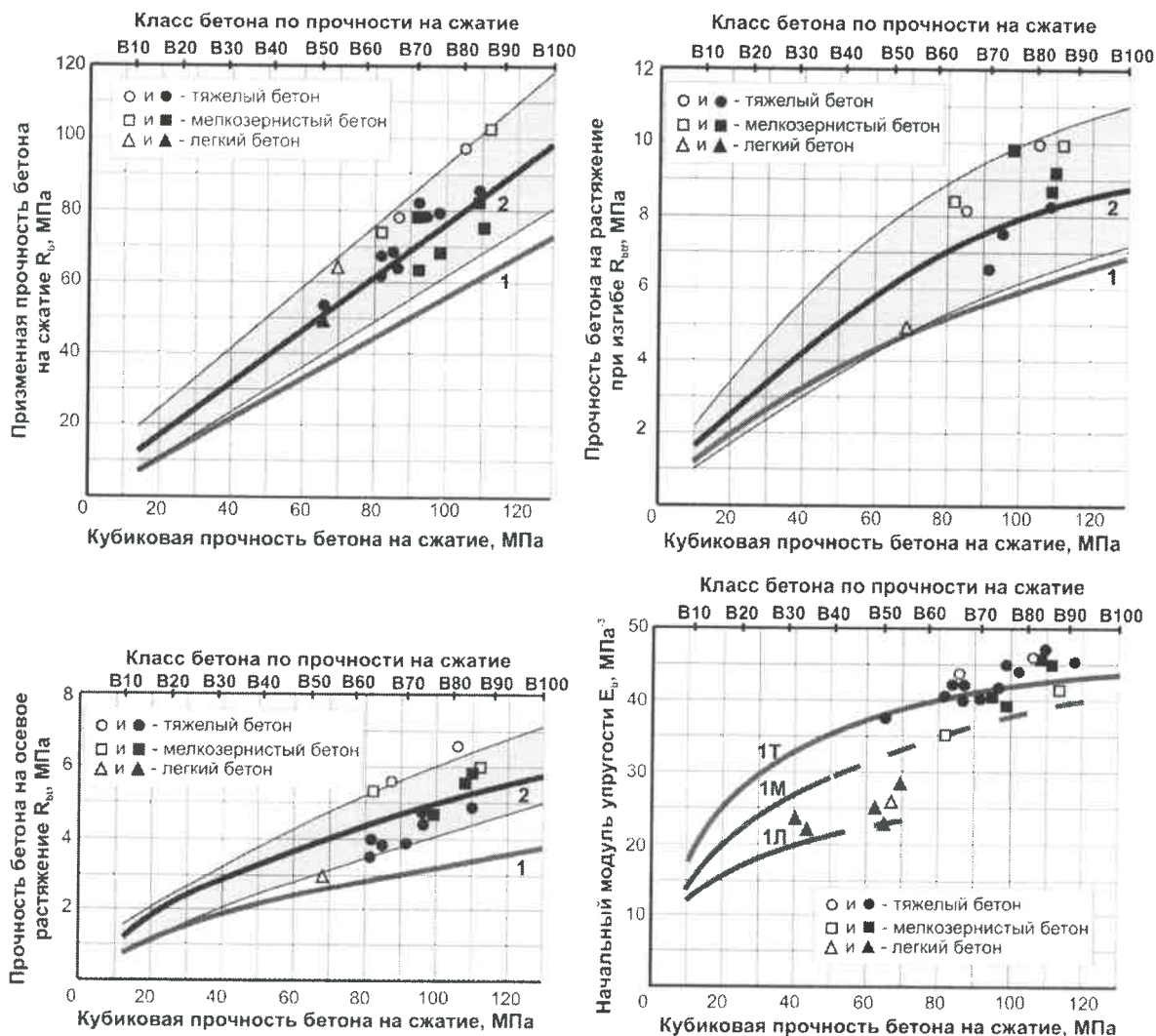


Рисунок 21 - Зависимость призмной прочности (а), прочности на растяжение при изгибе (б), прочности на осевое растяжение (в) и начального модуля упругости (г) от класса бетона на сжатие

1 – нормативные значения по СП 63.13330.2012 для тяжелого (Т), мелкозернистого (М) и легкого (Л) бетона; 2 - усредненная зависимость и □ - область разброса экспериментальных результатов по данным Берга О.Я., Щербакова Е.Н., Писанко Г.Н.; ○ □ △ - данные, полученные в диссертационной работе; ● ■ ▲ – по данным, опубликованным в соавторстве.

Относительные деформации усадки высокопрочных цементных систем (цементного камня, мелкозернистого и тяжелого бетонов) с МБ стабилизируются в возрасте 70÷100 суток. Предельные деформации усадки тяжелого бетона (класса В80) составляют $37,5 \times 10^{-5}$, что ниже «нормируемой» в рекомендациях НИИЖБ величины усадки ($\epsilon_{\infty}^N = 43,0 \times 10^{-5}$) для тяжелого бетона класса В60. Предельные деформации усадки мелкозернистого бетона и цементного камня в 2-2,5 раза выше и составляют $80,4 \times 10^{-5}$ - $85,4 \times 10^{-5}$ и $110,1 \times 10^{-5}$, соответственно. Характер изменения деформаций ползучести цементного камня, мелкозернистого и тяжелого бетонов с МБ, аналогичен деформациям усадки и зависит от уровня нагружения.

Предельная мера ползучести мелкозернистого и тяжелого бетонов класса В80, изготовленных из высокоподвижных бетонных смесей, при уровне нагруже-

ния $\sim 0,3R_b$ находится в диапазоне $1,88 \times 10^{-5} - 2,33 \times 10^{-5} \text{ МПа}^{-1}$, что ниже «нормируемой» в рекомендациях НИИЖБ величины предельной меры ползучести ($C_{\infty}^N = 3,9 \times 10^{-5} \text{ МПа}^{-1}$) для тяжелого бетона класса В60 из жестких смесей.

Показано, что использование МБ позволяет управлять деформационными характеристиками и получать высокопрочный мелкозернистый бетон, обладающий такими же величинами модуля упругости и меры ползучести, как тяжелый бетон на гранитном щебне с аналогичной прочностью на сжатие. Разработаны технологические приёмы, позволяющие регулировать деформационные характеристики равнопрочных цементных систем путем изменения качественных и количественных характеристик цементного камня, в равной степени как за счет варьирования дозировкой МБ, так и количественного соотношения между объемами цементного камня, заполнителей и вовлеченного воздуха.

Долговечность железобетонных конструкций из бетонов на основе комплексных органоминеральных модификаторов. Сегодня общепризнанно, что коррозионная стойкость бетона зависит от проницаемости и реакционной способности цементного камня и бетона при воздействии жидких и газообразных агентов, т.е. от дифференциальной пористости и фазового состава цементного камня. Научные основы защиты бетона и железобетона от коррозии и обеспечения долговечности конструкций заложены в работах С.Н.Алексеева, Е.А.Гузеева, Ф.М.Иванова, О.В.Кунцевича, В.М.Москвина, Н.А.Мощанского, А.М.Подвального, Н.К.Розенталя, В.Ф.Степановой, С.В.Шестоперова и др.

Долговечность железобетонных конструкций характеризуется сроком их службы и может косвенно оцениваться по таким показателям бетона, как проницаемость, морозостойкость и коррозионная стойкость. Бетоны с МБ за счет изменения структуры (фазового состава и пористости) цементного камня обладают низкой проницаемостью для жидкостей, газов, сульфатов и хлоридов (рисунок 22), что наряду со снижением реакционной способности цементного камня, приводит к повышению коррозионной стойкости бетонов при воздействии различных агрессивных сред и обеспечивает защиту всех видов стальной арматуры в течение проектных сроков эксплуатации сооружений.

Бетоны с МБ, в определенных случаях, могут применяться без «вторичной» защиты - оклеечной, обмазочной и прочих видов изоляции, так как степень агрессивности жидких сульфатных, хлоридных и кислых сред по отношению к ним ниже, по сравнению с обычным бетоном с маркой по водонепроницаемости W8.

Бетоны с МБ и структурообразующими добавками газообразующего или воздухововлекающего действия, за счет обеспечения благоприятной условно-замкнутой пористости и существенного снижения проницаемости цементного камня для воды и хлоридов, обладают высокой морозостойкостью ($F_1 800-F_1 1000$) при циклическом замораживании и оттаивании, а также высокой морозосолестойкостью ($F_2 200-F_2 400$) при дополнительном воздействии солей-антиобледенителей (рисунок 23).

Разработка технологий производства комплексных органоминеральных модификаторов, бетонов и конструкций с высокими технологическими и эксплуатационными свойствами

Разработана технология совмещения исходных водорастворимых органических и водонерастворимых минеральных компонентов в виде высококонцентрированных водных суспензий, позволяющая равномерно распределить органические компоненты в минеральной массе и получить из них путем гранулирования при

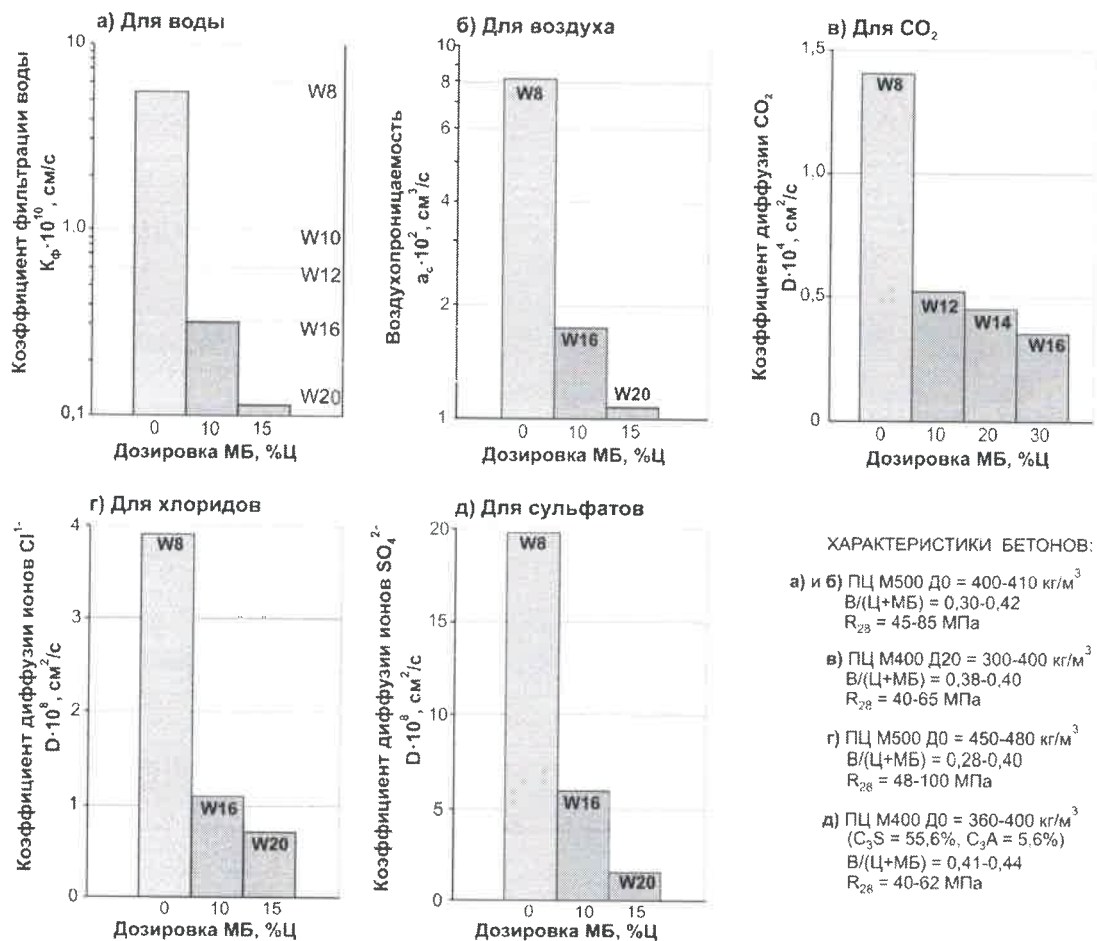


Рисунок 22 - Проницаемость бетонов в зависимости от вида проникающего агента

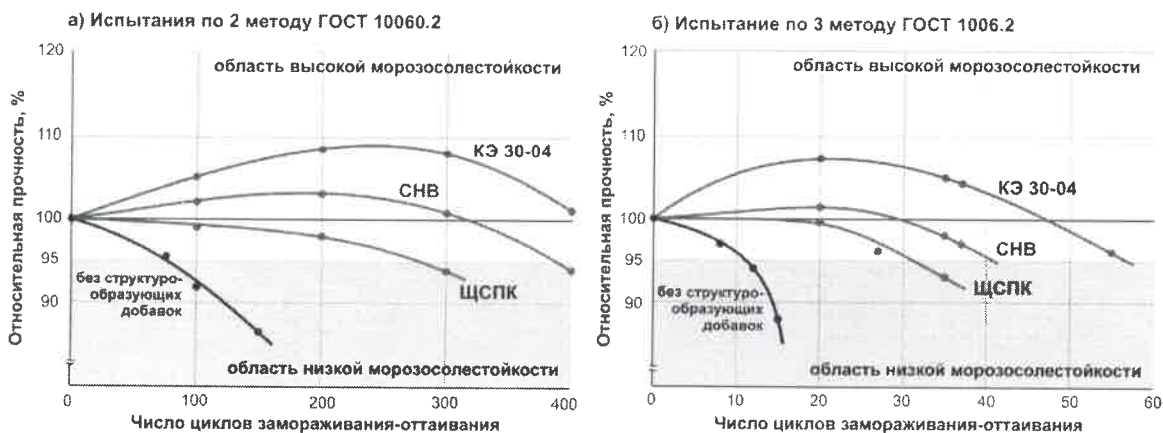


Рисунок 23 - Морозостойкость высокопрочных бетонов с МБ и структурообразующими добавками

сушке порошкообразные комплексные органоминеральные модификаторы, обладающие высокой однородностью свойств. Обладая непрерывной гранулометрией и высокой насыпной массой, МБ могут транспортироваться и применяться по принятой на бетоносмесительных узлах схеме приема, хранения и подачи цемента в бетоносмесители и не требует специального оборудования. Применение МБ существенно упрощает технологию производства, что позволяет практически любому

предприятию без особой подготовки организовать выпуск бетонов с высокими эксплуатационными свойствами.

Выявлены основные закономерности и зависимости, позволяющие осуществлять подбор и оптимизацию составов бетонов с высокими эксплуатационными свойствами на основе комплексных органоминеральных модификаторов (рисунок 24).

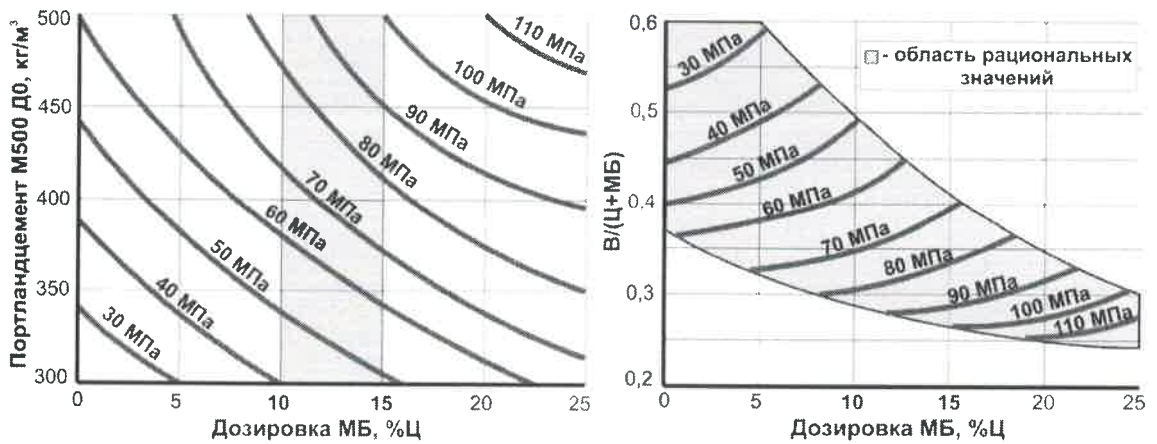


Рисунок 24 - Зависимость прочности бетона от расхода цемента, водвяжущего отношения и дозировки МБ (ПЦ М500Д0, МБ10-50, ОК=20-24 см)

Показано, что использование комплексных органоминеральных модификаторов приводит к изменению эмпирической зависимости прочности бетона от вяжущеводного отношения при высоких значениях $Z=(Ц+МБ)/В$, что связано с особым балансом физических и химических явлений, позволяющем получать высокоплотную и высокопрочную микро- и наноструктуру цементного камня даже при сверхнизком водосодержании (рисунок 25).

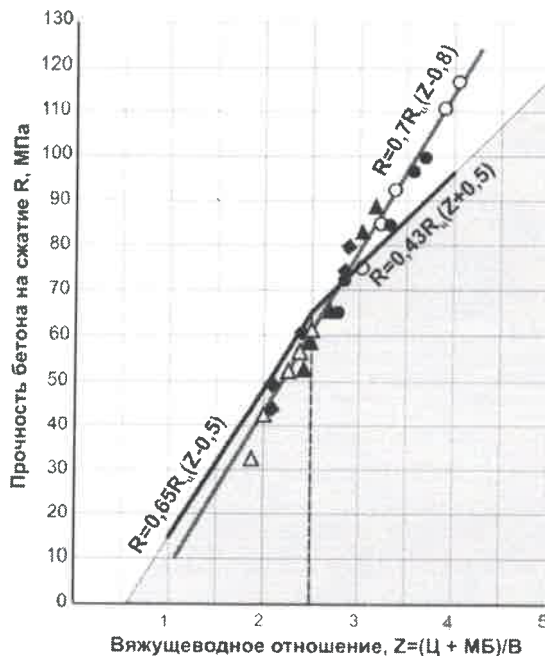


Рисунок 25 - Характер изменения прочности бетона с МБ в зависимости вяжущеводного отношения $Z=(Ц+МБ)/В$

Прочность бетона на сжатие при расходе портландцемента ПЦ М500Д0 с $R_c=50$ МПа:

- - 490-500 кг/м³
- - 450-460 кг/м³
- ▲ - 400-410 кг/м³
- ◆ - 350-360 кг/м³
- △ - 300-310 кг/м³

МБ10-50 = 6÷26% массы Ц
ОК = 20÷24 см.

Разработана технология единовременного возведения массивных фундаментных плит объемом до 14 тыс.м³ методом непрерывного бетонирования из высокоподвижных и самоуплотняющихся малоцементных бетонов с МБ классов В40-В60 (таблица 9), термическая трещиностойкость которых обеспечивается за счет комплекса мероприятий: минимизации расхода цемента и уменьшения энергетического потенциала бетона; снижения температуры бетонных смесей и равномерного остывания конструкций.

Таблица 9 - Составы и свойства смесей малоцементных бетонов

Марка бетонной смеси	Состав бетонных смесей, кг/м ³							Свойства смесей	
	Ц	МБ	МП	П	Щ	В	КЭ	ОК/РК, см	В/(Ц+МБ)
БСТ В40 П5	300 ¹	60	80	860	980 ¹	160	0,3	24-28 / -	0,44
БСТ В45 П5	320 ²	80	155	820	840 ²	165	0,5	- / 60-70	0,41
БСТ В50 П5	350 ¹	65	-	860	960 ¹	165	0,4	22-26 / -	0,40
	320 ²	85	150	820	840 ²	165	0,5	- / 60-70	0,41
БСТ В60 П5	350 ²	80	50	810	950 ¹	155	0,3	22-26 / -	0,36

Обозначено: Ц – портландцемент ¹⁾ ПЦ500Д20 или ЦЕМ I-42,5, ²⁾ ПЦ500Д0Н или ЦЕМ I-52,5; МБ – органоминеральный модификатор марки МБ10-50; МП – минеральный порошок (молотый известняк) марки МП-1; П – песок кварцевый с М_{кр}=2,5-2,8; Щ – щебень гранитный ¹⁾ фракции 5-20 мм, ²⁾ фракции 3-10 мм; КЭ – кремнийорганическая эмульсия 50% концентрации КЭ 30-04; В – вода; ОК/РК – осадка/расплав стандартного конуса.

Предложен принцип управления экзотермией бетона, соответственно, процессом саморазогрева и остывания массивных конструкций, который заключается в том, что в период интенсивного тепловыделения и саморазогрева конструкции обеспечивается максимальный теплообмен бетона с окружающей средой, а в период замедленного тепловыделения и охлаждения осуществляются мероприятия по уходу за конструкцией с целью управляемого и равномерного понижения температуры.

Разработана технология возведения и ухода за конструкциями каркасов высотных зданий из высокопрочных бетонов классов В60-В100 (таблица 10), позволяющая обеспечить заданные сроки возведения сооружений и высокое качество строительства.

Таблица 10 - Составы и свойства смесей высокопрочных бетонов

Марка бетонной смеси	Состав бетонных смесей, кг/м ³						Свойства бетонных смесей	
	Ц	МБ	МП	П	Щ	В	ОК/РК, см	В/(Ц+МБ)
БСТ В60 П5	450 ¹	60 ¹	-	760	980 ¹	155	22-26 / -	0,30
	420 ²	80 ¹	100	830	830 ²	160	- / 60-70	0,32
БСТ В70 П5	470 ¹	80 ¹	-	730	980 ¹	155	22-26 / -	0,28
	470 ²	100 ¹	70	780	820 ²	165	- / 60-70	0,29
БСТ В80 П5	480 ²	110 ²	-	690	985 ¹	155	22-26 / -	0,26
	480 ²	120 ²	50	800	820 ²	160	- / 60-70	0,27
БСТ В90 П5	480 ²	120 ²	-	690	985 ¹	150	22-26 / -	0,25
	480 ²	130 ²	50	780	820 ²	160	- / 60-70	0,26
БСТ В100 П5	500 ³	130 ²	-	660	985 ¹	145	22-24 / -	0,23
	490 ³	130 ²	50	780	820 ²	155	- / 60-70	0,25

Обозначено: Ц – портландцемент ¹⁾ ЦЕМ I-42,5, ²⁾ ПЦ500Д0Н или ЦЕМ I-52,5, ³⁾ ПЦ600Д0Н; МБ – органоминеральный модификатор марок ¹⁾ МБ10-50, ²⁾ МБ10-30; МП – минеральный порошок (молотый известняк) марки МП-1; П – песок кварцевый с М_{кр}=2,5-2,8; Щ – щебень гранитный ¹⁾ фракции 5-20 мм, ²⁾ фракции 5-10 мм; В – вода; ОК/РК – осадка/расплав стандартного конуса.

Системный подход к выдерживанию бетона и уходу за конструкциями сооружения в целом, с вертикальным делением высотного здания на четыре температурные зоны, обеспечивает оптимальную экономически-временную взаимосвязь между достижением бетоном распалубочной и проектной прочности и возможностью постепенного выравнивания температур твердеющего бетона и наружного воздуха, что в свою очередь, позволяет снизить вероятность появления термических трещин, связанных с экзотермией бетона и неравномерным разогревом-остыванием конструкций. По результатам оценки 6,7 тыс. партий бетонных смесей общим объемом 516 тыс.м³ и более 14 тыс. конструкций высотных комплексов на ММДЦ «Москва-Сити» определены приборы и апробированы методики, позволяющие контролировать качество бетонов классов В60-В100 в монолитных конструкциях.

На основании опыта научно-технического сопровождения строительства разработана система контроля качества высокопрочных бетонов, реализация которой дает не только объективную информацию о свойствах материала, но и позволяет предотвратить брак при возведении уникальных конструкций и сооружений. Её особенностью является трехуровневый контроль, позволяющий оценить свойства бетона, находящегося в разном агрегатном состоянии: от пластичных смесей до затвердевшего материала.

Внедрение комплексных органоминеральных модификаторов, бетонов и конструкций с высокими технологическими и эксплуатационными свойствами в практику строительства

Разработана и в 1996 г. введена в эксплуатацию технологическая линия мощностью 25 тыс.т/год по производству МБ в виде порошкообразных продуктов насыпной плотностью 700...800 кг/м³, относительной влажностью не выше 3% и размером гранул в порошках до 0,5 мм. За период эксплуатации (с 1996 г. по 2014 г.) выпущено более 165 тысяч тонн МБ, поставка которых осуществляется как на территории Российской Федерации, так и за её пределами.

Разработаны ТУ 5743-073-46854040-98 «Модификатор бетона МБ-01. Технические условия», в которых минеральная часть представлена только МК и ТУ 5743-083-46854040-98 «Модификатор бетона МБ-С. Технические условия», в которых минеральная часть представлена смесью МК и ЗУ. На основании многолетнего опыта производства и применения МБ в 2013 г. разработан новый национальный стандарт РФ ГОСТ Р 56178-2014 «Модификаторы органоминеральные типа МБ для бетонов, строительных растворов и сухих смесей. Технические условия», в котором приведена классификация и свойства модификаторов в зависимости от их основных потребительских свойств, вещественного состава и уровня эффективности в цементных системах.

В Российской Федерации организовано массовое производство бетонов с МБ. В период с 1996 г. по 2014 г. выпущено более 3,2 млн.м³ таких бетонов, из которых: бетонов низкой проницаемости W12-W20, высокой морозостойкости F₁300-F₂300 и коррозионной стойкости классов В30-В60 более 1,8 млн.м³; высокопрочных тяжелых и мелкозернистых бетонов классов В60-В100 более 1 млн.м³; малоцементных бетонов с низкой экзотермией более 425 тыс.м³; самоуплотняющихся бетонов классов В35-В90 более 180 тыс.м³; высокопрочного конструкционного легкого бетона класса В40 с маркой по средней плотности D1800 из высокоподвижной смеси более 13 тыс.м³.

Разработаны ТУ 5745-227-36554501-2006 «Бетонные смеси для высокопрочных тяжелых и мелкозернистых бетонов классов по прочности на сжатие В70-В100. Технические условия», положения которых были учтены в стандарте предприятия ОАО «Концерн Росэнергоатом» СТО 1.1.1.03.003.0911-2012 «Бетоны для строительных конструкций и радиационной защиты атомных электростанций» и в новой актуализированной редакции ГОСТ 26633-2012 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия».

В различных регионах страны широко внедрены в практику строительства новые технологии возведения уникальных железобетонных конструкций и сооружений гражданского, промышленного и транспортного строительства, основанные на использовании МБ, в том числе: конструкций спортивных сооружений и каркасов высотных зданий из высокопрочных тяжелых, мелкозернистых и конструкционных легких бетонов; густоармированных конструкций из самоуплотняющихся смесей; единовременного возведения массивных конструкций фундаментных плит; конструкций подземных и гидротехнических сооружений, мостов, путепроводов и тоннелей из бетонов высокой коррозионной стойкости. Среди наиболее интересных сооружений, в конструкциях которых использовались те или иные достоинства новых бетонов: комплекс высотных зданий в ММДЦ «Москва-Сити», стадион «Локомотив», Лефортовский транспортный тоннель диаметром 14 м, мост через р.Яуза, торгово-рекреационный комплекс «Охотный ряд» в Москве, станция метрополитена «Комсомольская» в Челябинске, конструкции Юмагузинских гидросооружений на р.Белая в Башкирии, и другие. Все эти сооружения объединяет не только высокое качество бетона в конструкциях, но и высокий эстетический уровень.

Разработана «Временная инструкция по проектированию и возведению монолитных железобетонных конструкций дорожно-транспортных сооружений в г. Москве из сверхвысокопрочных тяжелых и мелкозернистых модифицированных бетонов», положения которой были учтены в сводах правил СП 63.13330.2003 актуализированной редакции СНиП 52-01-2003 «Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения» и СП 28.13330.2012 актуализированной редакции СНиП 2.03.11-85 «Защита строительных конструкций от коррозии». Разработан новый межгосударственный стандарт ГОСТ 31914-2012 «Бетон высокопрочный тяжелый и мелкозернистый для монолитных конструкций. Правила контроля и оценки качества».

Комплекс работ по контролю качества технологических процессов на всех этапах строительства уникальных конструкций и сооружений показал, что бетоны на основе МБ полностью отвечают концепции бетонов с высокими эксплуатационными свойствами.

Эффективность внедрения МБ и на их основе бетонов с высокими эксплуатационными свойствами, а также новых технологий возведения железобетонных конструкций и сооружений, складывается из комплекса экономических и экологических аспектов. Экономический эффект в народном хозяйстве от применения МБ в строительстве, рассчитанный за период 1996 г. - 2013 г., при экономии более 490 тыс.т цемента и предотвращении ущерба окружающей среде (утилизации около 150 тыс.т отходов производств и снижения выбросов в атмосферу углекислого газа на 490 тыс.т) составил в ценах 2012 г. более 628 млн.руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании исследований механизма действия, эффективности и принципов совмещения органических добавок и кремнеземсодержащих минеральных материалов техногенного происхождения, разработаны не имеющие аналогов комплексные органоминеральные модификаторы для производства бетонов с высокими эксплуатационными свойствами. Применение модификаторов в виде порошкообразного продукта с непрерывной гранулометрией и высокой насыпной массой $700-800 \text{ кг/м}^3$, существенно упрощает транспортирование МБ и технологию производства бетона, что позволяет организовать массовый выпуск бетонов с высокими эксплуатационными свойствами.

2. Выявлена последовательность и установлена взаимосвязь основных процессов в механизме действия комплексных органоминеральных модификаторов в цементных системах с учетом синергического эффекта, выражающегося в том, что входящие в состав модификатора компоненты в новом агрегатном состоянии, дополняя друг-друга, создают условия для повышения наполненности системы и оптимального снижения расстояния между частицами с точки зрения скорости протекания процессов гидратации цемента и диффузии ионов, а также уменьшения размеров и изменения фазового состава новообразований.

3. Установлены и научно обоснованы закономерности формирования структуры цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами, которые заключаются в уменьшении количества и размеров наиболее слабых и подверженных коррозионным воздействиям кристаллов портландита, повышении плотности и прочности основной массы новообразований, увеличении объема гелевых и снижении объема капиллярных пор, а также в создании условий для самоорганизации нанообъекта – пленочной формы геля CSH(I). Управление процессами формирования фазового состава и дифференциальной пористости, размерами и прочностью новообразований, позволяет изменять объемы и модули упругости «гелевой» и «кристаллической» частей цементного камня, а также способствует сближению их жесткости, что приводит к улучшению прочностных и деформационных характеристик цементных систем.

4. С позиции физико-химической механики дисперсных структур развиты представления о формировании иерархической структурной модели цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами на микро- и наноуровне, позволяющие с единых позиций прогнозировать формирование основных свойств бетонов. На основании данной модели разработаны и экспериментально подтверждены технологические приемы, позволяющие регулировать в широком диапазоне деформационные характеристики (повышение модуля упругости до 17% и снижение меры ползучести до 40-60%) равнопрочных цементных систем путем изменения качественных и количественных характеристик цементного камня в равной степени как за счет варьирования дозировкой комплексного органоминерального модификатора, так и количественного соотношения между объемами цементного камня, заполнителей и вовлеченного воздуха.

5. Определены основные закономерности и зависимости, позволяющие осуществлять подбор и оптимизацию составов бетонов с комплексными органоминеральными модификаторами, выражающиеся в изменении эмпирической зависимости прочности бетона от вяжущеводного отношения при высоких значениях $(Ц+МБ)/В$, что связано с особым балансом физических и химических явлений, обеспечивающим получение высокоплотной и высокопрочной микро- и нанострук-

туры цементного камня даже при сверхнизком водосодержании. Показано, что варьирование составом и дозировкой комплексного органоминерального модификатора позволяет проектировать свойства бетонных смесей (вязкость, подвижность, сохраняемость и др.) и бетонов (тепловыделение, прочность, модуль упругости, ползучесть, проницаемость, морозостойкость и др.) в зависимости от имеющихся в распоряжении материалов, принятой технологии возведения конструкций и условий их эксплуатации. Установлено, что замещение в составе минеральной части МБ до 50% ультрадисперсного микрокремнезема на грубодисперсную золу-уноса практически не изменяет свойства бетонных смесей и бетонов, что позволяет расширить сырьевую базу производства высокоэффективных органоминеральных модификаторов, уменьшая при этом их стоимость.

6. Сформулирована, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена концепция получения бетонов с высокими эксплуатационными свойствами, заключающаяся в использовании сложившейся производственной базы, традиционных материалов и комплексных органоминеральных модификаторов. Получены бетоны с расходом портландцемента 320-500 кг/м³ классов по прочности на сжатие В50-В100, обладающие низкой проницаемостью (W12-W20), высокой коррозионной стойкостью и морозостойкостью (F₁300-F₂400) из высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонных смесей.

7. Разработаны основные принципы технологии возведения и система контроля качества конструкций из малоцементных и высокопрочных бетонов, реализация которой дает не только объективную информацию о свойствах материала, но и позволяет предотвратить брак при возведении уникальных сооружений.

8. Введена в эксплуатацию технологическая линия мощностью 25 тыс.т/год, за период эксплуатации которой (1996 г. - 2014 г.) выпущено более 165 тысяч тонн комплексных органоминеральных модификаторов. Разработана и широко внедрена в практику строительства технология производства бетонов с высокими эксплуатационными свойствами из которых в период с 1996 г. по 2014 г. возведено более 3,2 млн.м³ уникальных железобетонных конструкций и сооружений гражданского, промышленного и транспортного строительства. Результаты работы легли в основу или были учтены при разработке комплекса нормативно-технических документов, в том числе: межгосударственного и национального стандартов, сводов правил, технических условий, стандартов предприятий и технологических регламентов производства сборных и возведения монолитных железобетонных конструкций и сооружений.

9. Расчетный экономический эффект в народном хозяйстве от применения комплексных органоминеральных модификаторов в строительстве за период 1996 г.-2013 г. при экономии более 490 тыс.т цемента и предотвращении ущерба окружающей среде (утилизации около 150 тыс.т отходов производств и снижения выбросов в атмосферу углекислого газа на 490 тыс.т) составил в ценах 2012 г. более 628 млн.руб.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Монография

1. Каприелов, С.С. Новые модифицированные бетоны / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян. – Москва. : ООО «Типография «Парадиз», 2010. – 258 с.

Статьи в изданиях из рекомендованного ВАК перечня

2. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, **А.В. Шейнфельд** // Бетон и железобетон. - №6. – 1999. - С.6–10.
3. Каприелов, С.С. Модифицированные высокопрочные бетоны классов В80 и В90 в монолитных конструкциях / С.С. Каприелов, В.И. Травуш, Н.И. Карпенко, **А.В. Шейнфельд**, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Строительные материалы. - № 3. – 2008. - С.9-13.
4. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения в сооружениях ММДЦ «Москва-Сити» / С.С. Каприелов, В.И. Травуш, **А.В. Шейнфельд**, Н.И. Карпенко, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Строительные материалы. - №10. – 2006. - С.8-12.
5. Каприелов, С.С. Влияние состава органо–минеральных модификаторов бетона серии «МБ» на их эффективность / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд** // Бетон и железобетон. - № 5. – 2001. - С.11–15.
6. Каприелов, С.С. Комплексный модификатор бетона марки МБ–01 / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, В.Г. Батраков // Бетон и железобетон. - № 5. – 1997. - С.38–41.
7. Каприелов, С.С. Модифицированные высокопрочные мелкозернистые бетоны с улучшенными деформативными характеристиками / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Г.С. Кардумян, В.Г. Дондуков // Бетон и железобетон. - №2. – 2006. - С.2-7.
8. Каприелов, С.С. Влияние органо–минерального модификатора МБ-50С на структуру и деформативность цементного камня и высокопрочного бетона / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.И. Карпенко, Е.Н. Кузнецов // Бетон и железобетон. - № 3. – 2003. - С.2-7.
9. Каприелов, С.С. О регулировании модуля упругости и ползучести высокопрочных бетонов с модификатором МБ-50С / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.И. Карпенко, Е.Н. Кузнецов // Бетон и железобетон. - № 6. – 2003. - С.8-12.
10. Каприелов, С.С. Особенности системы контроля качества высокопрочных бетонов / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Ю.А. Киселева // Строительные материалы. - №2. – 2012. - С.63-67.
11. Каприелов, С.С. Опыт возведения уникальных конструкций из модифицированных бетонов на строительстве комплекса «Федерация» / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко, Г.С. Кардумян, В.И. Ургапов // Промышленное и гражданское строительство. - №8. – 2006. - С.20-22.
12. Каприелов, С.С. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Ю.Р. Кривобородов // Бетон и железобетон. - № 7. – 1992. - С.4–7.
13. Каприелов, С.С. Высокопрочные бетоны повышенной морозостойкости с органо–минеральным модификатором / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Е.С. Силина, Н.Ф. Жигулев, С.Т. Бoryгин // Транспортное строительство. - № 11. – 2000. - С.24–27.

14. Каприелов, С.С. Опыт применения высокопрочных бетонов / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, А.Г. Ферджулян, А.В. Пахомов, М.Я. Лившин // Монтаж и специальные работы в строительстве. - № 8. – 2002. - С.33-37.
15. Силина, Е.С. Свойства бетонных смесей с модификатором бетона МБ-01 / Е.С. Силина, **А.В. Шейнфельд**, Н.Ф. Жигулев, С.Т. Бoryгин // Бетон и железобетон. - № 1. – 2000. - С.3–6.
16. Смирнов, Н.В. Перспективы применения бетонов с высокими эксплуатационными свойствами в отечественном транспортном строительстве / Н.В. Смирнов, Е.А. Антонов, А.И. Дмитриев, С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.Ф. Жигулев // Транспортное строительство. - № 12. – 1998. - С.16–18.
17. **Шейнфельд, А.В.** Органоминеральные модификаторы как фактор, повышающий долговечность железобетонных конструкций / А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. - № 3. – 2014. - С.16-21.
18. **Шейнфельд, А.В.** Контроль качества высокопрочных бетонов классов В60 и В90 при возведении монолитных конструкций / А.В. Шейнфельд, Ю.А. Киселева, Л.В. Путырская // Строительные материалы. - №1. – 2012. - С.7-10.

Статьи в сборниках трудов, конференций, периодических изданиях, диссертации

19. Ильичев, В.А. Монолитно–прессованная обделка из высокопрочного бетона / В.А. Ильичев, С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, В.Г. Лернер, С.Р. Гильштейн // Подземное пространство мира. - № 2–3. – 1999. - С.37–41.
20. Каприелов, С.С. Бетоны нового поколения для подземных сооружений / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд** // Международная конференция «Подземный город: Геотехнология и Архитектура». - Санкт–Петербург, 1998. - С.224–227.
21. Каприелов, С.С. Бетоны нового поколения с высокими эксплуатационными свойствами / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд** // Долговечность и защита конструкций от коррозии: матер. Межд. конф. - Москва, 1999. - С.191–196.
22. Каприелов, С.С. Бетоны нового поколения в современном транспортном строительстве / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд** // Дорожная техника. Материалы и конструкции для транспортного строительства. – октябрь. – 2003. - С.49-54.
23. Каприелов, С.С. Высокопрочные бетоны с органо-минеральными модификаторами серии «МБ». Структура и свойства / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд** // Бетон на рубеже третьего тысячелетия: матер. I Всероссийской конф. по проблемам бетона и железобетона, книга 2. – Москва, 2001. - С.1019-1026.
24. Каприелов, С.С. Микрокремнезем в бетоне: обзорная информация / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**. – М.: ВНИИТПИ, Строительные материалы, Вып.1, 1993
25. Каприелов, С.С. Адсорбция суперпластификатора С-3 на цементных системах с добавкой микрокремнезема / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, А.С. Алексеев, Г.А. Вовк // Цемент. - №1. – 1992. - С.14-17.
26. Каприелов, С.С. Перспективы применения бетонов с высокими эксплуатационными свойствами в мостостроении / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.Ф. Жигулев, Н.В. Смирнов, Е.А. Антонов, А.И. Дмитриев // Мир дорог. - № 51. - 2010. - С.39-40.

27. Каприелов, С.С. Структура и свойства высокопрочных бетонов, содержащих комплексный органоминеральный модификатор «Эмбэлит» / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Г.С. Кардумян, В.Г. Дондуков // Бетон и железобетон – пути развития: матер. II Всероссийской Международной конф. по бетону и железобетону, том 3. – Москва, 2005. - С.657-671.
28. Каприелов, С.С. Новые бетоны и технологии в конструкциях высотных зданий / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Высотные здания. - № 5. - 2007. - С.94-101.
29. Каприелов, С.С. Обеспечение термической трещиностойкости массивных фундаментных плит из модифицированных бетонов нового поколения / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве: матер. Междунар. конф. - Санкт-Петербург, 2007. - С.240-245.
30. Каприелов, С.С. Уникальные бетоны и технологии в практике современного строительства России / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Международный симпозиум «Проблемы современного бетона и железобетона: матер. Междунар. Симпозиума, ч.2. - Минск, 2007. - С.105-120.
31. Карпенко, Н.И. Меры ползучести высокопрочных бетонов на основе МБ / Н.И. Карпенко, С.С. Каприелов, Е.Н. Кузнецов, **А.В. Шейнфельд**, И.М. Безгодов // РААСН, Вестник отделения строительных наук. Вып. 8. - М., 2004. - С.203-214.
32. Курбанов, Ф.М. Исследование диффузионной проницаемости бетона железобетонных напорных труб со стальным сердечником, уплотненного виброрейкой / Ф.М. Курбанов, С.Н. Алексеев, **А.В. Шейнфельд** // Подземное и шахтное строительство. - № 3. – 1991. - С.29-32.
33. Меркин, В.Е. Оптимизация составов бетона и технологических параметров изготовления блоков обделки Лефортовского тоннеля / В.Е. Меркин, В.М. Смолянский, В.М. Цынков, С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, А.В. Пахомов // Труды ЦНИИС, вып.№ 209. – 2002. - С.24-44.
34. Смолянский, В.М. Эффективная технология заводского изготовления высокоточных блоков водонепроницаемой обделки Лефортовского тоннеля / В.М. Смолянский, В.М. Цынков, А.В. Пахомов, А.Д. Саватеев, Б.Б. Новицкий, С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд** // Городские подземные сооружения – опыт и возможности освоения подземного пространства на коммерческой основе: матер. Межд. научно-практ. конф. – Москва, 2004. - С.61-62.
35. Степанова, В.Ф. Влияние добавок микрокремнезема на коррозионную стойкость арматурной стали в бетоне / В.Ф. Степанова, С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, П.И. Барыкин // Бетон и железобетон. - № 5. – 1993. - С.28–30.
36. **Шейнфельд, А.В.** Бетоны повышенной плотности и непроницаемости на портландцементе с добавками микрокремнезема различных ферросплавных производств: дис. канд. тех. наук: 05.23.05 / Шейнфельд Андрей Владимирович. - М., 1991.- 199 с.
37. **Шейнфельд, А.В.** Особенности формирования иерархической микро- и наноструктуры цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами / А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон – взгляд в будущее: матер. III Всероссийской (II Международной) конф. по бетону и железобетону, том 4. – Москва, 2014. - С.299-309.

38. **Шейнфельд, А.В.** Перспективы применения отходов производства ферросплавов / А.В. Шейнфельд // Расчет, конструирование и технология изготовления бетонных и железобетонных изделий: труды НИИЖБ. - М., 1989. - С.157–161.
39. **Шейнфельд, А.В.** Морозостойкость и морозосолеустойкость высокопрочных бетонов из высокоподвижных смесей / А.В. Шейнфельд, А.В. Батудаева // Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии: матер. Межд. конф. – Волгоград, 2002. - С.136-141.
40. **Шейнфельд, А.В.** Особенности возведения и выдерживания конструкций высотных зданий из высокопрочных бетонов классов В60-В100 в зимний период / А.В.Шейнфельд, А.В.Тарычев, С.С.Каприелов // Высотные здания. - № 3. – 2013. – С.104-109.
41. Kapriellov, S.S. Influence of multicomponent modifier containing silica fume, fly ash, superplasticizer and air-entraining agent on structure and deformability of high-strength concrete /S.S. Kapriellov, N.I. Karpenko, **A.V.Sheinfeld**, E.N. Kouznetsov E. // Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Berlin, Germany, 2003, p.p.99-107.
42. Kapriellov, S.S. On Controlling Modulus of Elasticity and Creep in High-Strength Concrete with Multicomponent Modifier / S.S. Kapriellov, N.I. Karpenko, **A.V. Sheinfeld** // Fifth CANMET/ACI International Conference on Flyash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete: Supplementary Papers - Las Vegas, USA, 2004. - P.405-421.
43. Kapriellov, S.S. Influence of Silica Fume / Fly Ash / Superplasticizer Combinations in Powder-like Complex Modifiers on Cement Paste Porosity and Concrete Properties / S.S. Kapriellov, **A.V. Sheinfeld** // Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete: Proceedings - Nice, France, 2000. - P.383–400.
44. Kapriellov, S.S. Properties of Concrete with Complex Modifier Based on Silica Fume and Superplasticizer / S.S. Kapriellov, **A.V. Sheinfeld**, V.G.Batratkov // Fifth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete: Supplementary Papers - Rome, Italy, 1997. - P.123–136.
45. Kapriellov, S.S. A multi-component modifier for shrinkage-compensated or self-stressed high-strength concrete / S.S. Kapriellov, **A.V. Sheinfeld**, H.S. Kardumian, V.G. Dondukov // Eighth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete: Supplementary Papers - Sorrento, Italy, 2006. - P.87-102.

Патенты

46. Пат. 47617 Украина, МПК⁷ С 04 В 28/02 // (С 04 В 28/02, 22:06, 24:00, 24:18, 24:22). Комплексный модификатор бетона (варианты) і спосіб його готування / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.Ф. Жигульов; заявитель и патентообладатель ООО «Предприятие Мастер Бетон». - № 2001042712; заявл. 11.03.1999; опубл. 15.09.2004, Бюл. №9. – 14с.:ил.
47. Пат. 002535 Евразийская патентная организация, МПК⁷ С 04 В 28/02 // (С 04 В 28/02, 22:06, 24:00, 24:18, 24:22). Комплексный модификатор бетона и способ его приготовления / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.Ф. Жигулев; заявитель и патентообладатель ООО «Предприятие Мастер Бетон». - № 200100505; заявл. 11.03.1999; опубл. 27.06.2002. – 12с. :ил.

48. Пат. 2033403 Российская федерация, МПК⁶ С 04 В 28/00. Способ приготовления комплексной добавки для бетонной смеси / С.С. Каприелов, В.Г. Баграков, **А.В. Шейнфельд**, Т.И. Мамедов, В.В. Пирожников; заявитель и патентообладатель «Науч.-ислед., проект.-констр. и технол. ин-т бетона и железобетона». - № 5048098/33; заявл. 17.06.1992; опубл. 20.04.1995, Бюл. №11. – 4с. :ил.
49. Пат. 2095327 Российская федерация, МПК⁶ С 04 В 28/00 // (С 04 В 28/00, 22:00, 24:00), С 04 В 111:20, С 04 В 40/. Способ приготовления бетонной смеси / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.Ф. Жигулев; заявитель и патентообладатель ООО «Предприятие Мастер Бетон». - № 96105455/03; заявл. 21.03.1996; опубл. 10.11.1997, Бюл. №31. – 12с. :ил.
50. Пат. 2096372 Российская федерация, МПК⁶ С 04 В 28/02 // (С 04 В 28/02, 22:00), С 04 В 111:20. Способ приготовления комплексного модификатора бетонной смеси и комплексный модификатор бетона / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.Ф. Жигулев; заявитель и патентообладатель ООО «Предприятие Мастер Бетон». - № 96111654/03; заявл. 13.06.1996; опубл. 20.11.1997, Бюл. №32. – 18с. :ил.
51. Пат. 2096389 Российская федерация, МПК⁶ С 04 В 40/00. Способ приготовления комплексного модификатора бетонной смеси / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.Ф. Жигулев; заявитель и патентообладатель ООО «Предприятие Мастер Бетон». - № 96101772/03; заявл. 30.01.1996; опубл. 20.11.1997, Бюл. №32. – 10с. :ил.
52. Пат. 2160723 Российская федерация, МПК⁷ С 04 В 28/02 // (С 04 В 28/02, 22:06, 24:18, 24:22). Способ приготовления комплексного модификатора бетонной смеси и комплексный модификатор бетона / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Н.Ф. Жигулев; заявитель и патентообладатель ООО «Предприятие Мастер Бетон». - № 98120923/03; заявл. 25.11.1998; опубл. 20.12.2000, Бюл. №35. – 24с. :ил.
53. Пат. 2187597 Российская федерация, МПК⁷ Е 02 D 27/00. Фундамент для уникальных сооружений и способ его возведения / Н.И. Карпенко, В.И. Травуш, С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**; заявитель и патентообладатель Гос. унитар. предпр. «Науч.-ислед., проект.-констр. и технол. ин-т бетона и железобетона». - № 2000131653/03; заявл. 19.12.2000; опубл. 20.08.2002, Бюл. №23. – 14с.:ил.
54. Пат. 2402502 Российская федерация, МПК С 04 В 28/04. Бетонная смесь / С.С. Каприелов, **А.В. Шейнфельд**, Г.С. Кардумян, О.В. Пригоженко, Ю.А. Киселева; заявитель и патентообладатель ООО «Предприятие Мастер Бетон». - № 2008132977/03; заявл. 12.08.2008; опубл. 20.02.2010, Бюл. №5. – 6с.:ил.

Подписано в печать __. __. 2015 г. Формат 60×84 1/16

Бумага _____. Усл.-печ.л. 2,0.

Тираж 150 экз. Заказ № ____

Отпечатано: _____