

*Технические науки***ЦЕМЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
С МИНЕРАЛЬНЫМИ  
МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯМИ**

Ильина Л.В., Гичко Н.О.

*Новосибирский государственный  
архитектурно-строительный университет  
(Сибстрин), Новосибирск,  
e-mail: kolya\_gichko@inbox.ru*

Использование дисперсных минеральных наполнителей позволяет в значительной мере реализовать потенциальные возможности портландцемента, что обуславливает повышение важнейших свойств композиционных цементных материалов. Во многих случаях введение таких добавок обеспечивает сокращение расхода дорогостоящих вяжущих веществ [1-4].

Эффективное использование дисперсных минеральных наполнителей зависит от химического состава и дисперсности, как вяжущего вещества, так и вводимой минеральной добавки.

Влияние минеральных добавок обусловлено тем, что они:

- воздействуют на процесс гидратационного твердения портландцемента;
- микроармируют образующийся цементный камень;
- препятствуют распространению в нем микротрещин при действии внешних напряжений;
- вызывают перераспределение механических напряжений между частицами добавки и цементным камнем; при этом существенно чтобы модуль упругости материала добавки был выше, чем у искусственного камня.

Дисперсные минеральные микронаполнители могут выполнять роль подложек, на которых происходит рост кристаллов образующихся гидратных соединений. При этом важно, чтобы добавки были достаточно близки по составу, типу химических связей, физико-химическим характеристикам (удельной энтальпии образования, удельной энтропии и др.) к исходным вяжущим веществам и продуктам их гидратации.

Для обеспечения высокой эффективности действия микронаполнителей важны не только их свойства, но и вводимое их количество и дисперсность. Следует отметить, что количество вводимых минеральных добавок во многих случаях колеблется в широких пределах: от доли процента до нескольких десятков процентов от массы вяжущего вещества [1 – 4]. Дисперсность добавок учитывается далеко не всегда и в некоторых случаях в публикациях не производится теоретическая оценка влияния количества и дисперсности микронаполнителей.

Взаимодействие наполнителей с минеральными вяжущими веществами осуществляется в зоне контакта частиц этих компонентов. Очевидно, оптимальная концентрация добавок соответствует случаю, когда частица добавки со всех

сторон плотно окружена частицами гидратированного вяжущего. Меньшее количество добавки приведет к снижению эффективности их действия. При большем ее содержании возможны прямые контакты между частицами добавки, что также снизит эффективность ее влияния.

При изготовлении цементных строительных материалов (строительного раствора и особенно бетона) минеральные наполнители используются достаточно широко [1 – 4]. Принципиальных различий в составе и структуре продуктов гидратации цемента в цементном камне, растворе или бетоне не отмечено [5]. Однако в растворе и, особенно, в бетоне большое значение приобретает контактная зона – слой толщиной до 50 мкм на поверхности заполнителя. Состав, плотность, пористость этой зоны зависят от водоцементного отношения, химического и гранулометрического состава микронаполнителей.

В данной работе исследован портландцемент производства ООО «Искитимцемент» (Новосибирская область) марки ПЦ 400 Д-20. Минеральный состав его, % мас.:  $C_3S$  – 50-55,  $C_2S$  – 18-22,  $C_3A$  – 7-11,  $C_4AF$  – 12-15. Удельная поверхность его составила 320 м<sup>2</sup>/кг. Химический состав цемента, % мас:  $SiO_2$  – 20,7;  $Al_2O_3$  – 6,9;  $Fe_2O_3$  – 4,6;  $CaO$  – 65,4;  $MgO$  – 1,3;  $SO_3$  – 0,4; п.п.п. – 0,5.

Образцы для определения предела прочности имели размеры: цементный камень – 20x20x20 мм, цементно-песчаный раствор – 40x40x160 мм и бетон – 100x100x100 мм. Тепло-влажностная обработка (ТВО) проводилась по режиму: подъем температуры в течение 3 часов, выдержка при температуре 90°С в течение 6 часов, снижение температуры в течение 2 часов.

В составе цементно-песчаного раствора соотношение цемент : песок составляло 1:3. Состав бетонной смеси, кг/м<sup>3</sup>: цемент – 333 кг, песок – 615 кг, известняковый щебень – 1300 кг, вода – 226 л.

В качестве микронаполнителя в работе использовался измельченный волластонит Синюхинского месторождения (рудник «Веселый», республика Алтай). Его химический состав, % мас.: 53,4  $SiO_2$ ; 34,7  $CaO$ ; 0,3  $MgO$ ; 3,1  $Al_2O_3$ ; 2,4  $Fe_2O_3$ ; п.п.п. – 6,4. Удельная поверхность порошка составляла 3550 см<sup>2</sup>/г, среднеобъемный размер частиц был равен 28,8 мкм.

Диопсидовый микронаполнитель представлял собой измельченную вмещающую породу-отход от переработки флогопитовых руд Алданского месторождения. Его химический состав, % мас.:  $SiO_2$  – 50,3;  $Al_2O_3$  – 3,4;  $Fe_2O_3$  – 5,8;  $CaO$  – 24,6;  $MgO$  – 15,6;  $R_2O$  – 0,3. Удельная поверхность порошка составляла 2090 см<sup>2</sup>/г, среднеобъемный размер частиц – 38,6 мкм.

Различная дисперсность добавок достигалась измельчением в планетарной мель-

нице АГО-3, имеющей мощность двигателя – 30 кВт и обеспечивающей ускорение, развиваемое мелющими телами, от 400 до 800 м/с<sup>2</sup>. Величины, характеризующие дисперсность вводимых добавок, приведены в табл. 1.

**Таблица 1**

Результаты лазерного гранулометрического анализа порошков при различной продолжительности измельчения в планетарной мельнице

Продолжительность измельчения, с	Среднеобъемный размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Объемная доля частиц размером	
			≤ 4 мкм	≤ 12 мкм
Волластонит				
0	28,6	302	13,3	27,9
30	9,0	746	34,6	57,6
45	5,9	888	43,6	65,1
60	4,3	982	49,0	68,1
Диопсид				
30	27,0	393	19,5	31,9
60	12,8	635	32,2	48,4
90	4,3	979	49,2	66,6
120	2,9	1157	58,2	74,7

Изменение прочности образцов цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона, в зависимости от количества вводимой добавки диопсида различной дисперсности приведено в табл. 2.

**Таблица 2**

Влияние количества и дисперсности добавки диопсида на прочность при сжатии цементного камня после 28 суток твердения в нормальных условиях

Удельная поверхность порошка $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	Прочность образцов цементного камня, МПа					
	количество диопсида, % от массы вяжущего					
	0	1	3	5	7	9
393	62,8	78,8	73,2	77,0	85,1	72,1
636		83,7	84,8	91,3	89,2	84,5
979		75,9	88,1	82,1	79,7	76,8
1157		73,3	77,4	79,2	81,8	77,0

**Таблица 3**

Влияние количества и дисперсности добавки диопсида на прочность образцов цементно-песчаного раствора, изготовленного из портландцемента, после 28 суток твердения в нормальных условиях

Удельная поверхность порошка $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	Прочность образцов цементно-песчаного раствора, МПа					
	количество диопсида, % от массы вяжущего					
	0	1	3	5	7	9
393	36,9	42,7	39,8	43,2	47,1	39,6
636		44,2	46,8	51,3	48,5	46,4
979		42,5	48,5	45,3	44,5	43,4
1157		39,7	44,8	43,5	44,7	42,2

**Таблица 4**

Влияние количества и дисперсности добавки диопсида на прочность при сжатии бетона после 28 суток твердения в нормальных условиях

Удельная поверхность порошка $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	Прочность образцов бетона, МПа					
	количество диопсида, % от массы вяжущего					
	0	1	3	5	7	9
393	18,9	33,3	34,4	34,5	37,2	36,6
636		31,5	33,4	34,1	31,0	29,4
979		31,4	35,4	33,0	32,5	31,9
1157		30,2	31,1	31,4	32,2	31,2

Аналогичные данные получены при тепло-влажностной обработке образцов, а также при введении добавки волластонита. При этом добавка диопсида более эффективна вследствие большей его твердости.

Введение таких добавок оказывает существенное влияние также на поровую структуру цементного камня. При этом, по данным ртутной порометрии, значительно уменьшается средний диаметр пор, возрастает их характеристическая длина и уменьшается извилистость. По-видимому, вводимые добавки являются подложками, на которых происходит образование и рост игольчатых кристаллогидратов.

Во всех случаях четко проявляется оптимальное количество добавки. Если ее дисперсность близка к дисперсности цемента, то оптимальное количество добавки составляет 7–8%. При увеличении дисперсности добавки ее оптимальная концентрация уменьшается. При введении оптимального количества диопсида прочность бетона значительно возрастает.

Введение дисперсных минеральных добавок (диопсида, волластонита) оказывает влияние на формирование структуры цементного камня. Об ее упрочнении свидетельствует смещение эндоэффектов на термограмме цементного камня в область более высоких температур.

Таким образом, минеральные микронаполнители, вводимые в состав композиционных цементных материалов, способствуют упрочнению структуры таких материалов и продуктов гидратационного твердения портландцемента. Это приводит к изменению поровой структуры композиционных материалов и повышению их важнейших свойств: механической прочности, морозостойкости. Критериями, определяющими активность микронаполнителя, являются: высокая химическая стойкость в воде, в агрессивных средах; высокая механическая прочность. Эффективность действия веществ, составляющих микронаполнитель, определяется близостью их удельной энтальпии образования, удельной энтропии к аналогичным характеристикам вяжущих веществ. К числу эффективных микронаполнителей композиционных материалов относятся диопсид, волластонит. При введении в состав композиционных цементных материалов минеральных наполнителей наблюдаются четко выраженные максимальные значения прочности, соответствующие оптимальному количеству добавок. При увеличении дисперсности микронаполнителя оптимальное количество его уменьшается.

#### Список литературы

1. Горчаков Г.И. Строительные материалы / Г.И. Горчаков, Ю.М. Боженов. – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с.
2. Добавки в бетон. Справочное пособие: Пер. с англ. / Под ред. В.С. Рамачадрана. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
3. Хозин В.Г. Эффективность применения золы-уноса Гусинозерской ГРЭС в составе цементов низкой водопо-

требности / В.Г. Хозин, О.В. Хохлаков, А.В. Битцер, Л.А. Урханова // Строительные материалы, 2011, № 7. – С. 76–77.

4. Лесовик В.В. Повышение эффективности вяжущих за счет использования нова // Строительные материалы, 2011, № 12. – С. 60–62.

5. Uchikawa Hiroshi. Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoints of composition and structure / Uchirawa Hiroshi // J. Res, Onoda Cem. Co. – 1988 – 40, № 119. – С. 87-121.

#### МОДЕЛЬ ОПТИМАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ НЕПРЕРЫВНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Котенко В.В., Румянцев К.Е., Поляков А.И.,  
Ежов А.И.

*Южный федеральный университет, Таганрог,  
e-mail: virtsecurity@mail.ru*

Виртуализация процесса защиты непрерывной информации заключается в установлении условий виртуализации, оптимизирующих этот процесс, и определении решений, соответствующих данным условиям. Отличительной особенностью процесса защиты непрерывной информации является высокая избыточность непрерывных сообщений, которую, как правило, не удается в полной мере устранить в формируемых криптограммах.

В процессе синтеза модели оптимальной защиты непрерывной информации с позиций виртуализации относительно условий теоретической недешифруемости устанавливались основные условия теоретической недешифруемости и определялись теоретические основы защиты непрерывной информации (скремблирования) для установленных условий. Основу определения условий обеспечения абсолютной недешифруемости при защите непрерывной информации составляло определение теорем скремблирования.

Теорема 1. Теорема цифрового скремблирования. Пусть скремблирование определяется непрерывным ансамблем сообщений  $S$ , дискретным ансамблем криптограмм  $E$  и дискретным ансамблем ключей  $K$ . Пусть дискретный ансамбль  $\hat{U}$  является ансамблем виртуальных сообщений, полученным в результате виртуализации непрерывного ансамбля  $S$ . Тогда, если среднее количество взаимной информации равно

$$I[\hat{U}; E] = 0, \quad (1)$$

то всегда существует цифровое скремблирование  $\hat{O}_{cd}$ , обеспечивающее теоретическую недешифруемость.

Теорема 2. Теорема виртуализации цифрового скремблирования. Пусть скремблирование определяется непрерывным ансамблем сообщений  $S$ , дискретным ансамблем криптограмм  $E$  и дискретным ансамблем ключей  $K$ . Пусть дискретный ансамбль  $\hat{U}$  является ансамблем виртуальных сообщений, полученным в результате виртуализации непрерывного ансамбля  $S$ . Пусть