

Касаткин Сергей Петрович

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ БЕТОН,
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ,
СОДЕРЖАЩЕЙ НАНОДИСПЕРСИИ ГИДРОДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

2.1.5 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Пермь 2023 г.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I».

**Научный
руководитель**

Соловьева Валентина Яковлевна
доктор технических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:**

Попов Валерий Петрович
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
университет путей сообщения», кафедра
«Железнодорожный путь и строительство»,
профессор

Старчуков Дмитрий Сергеевич
кандидат технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Военно-космическая академия
имени А.Ф. Можайского», кафедра «Специальные
сооружения ракетно-космических комплексов»,
доцент

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Ижевский государственный технический
университет имени М.Т. Калашникова»

Защита диссертации состоится 11 октября 2023 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д ПНИПУ.05.20 Пермского национального исследовательского политехнического университета, по адресу: 614990, г. Пермь, ул. Куйбышева, 109 ауд. 202 (строительный факультет).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» и на сайте <http://www.pstu.ru>

Автореферат разослан 28 августа 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Марина Олеговна Карпушко

I ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В разных областях строительства востребованы бетоны, отличающиеся улучшенными показателями качества, повышенной эксплуатационной надёжностью, т.е. высокой прочностью, повышенной устойчивостью к трещинообразованию, морозостойкостью, высокой сопротивляемостью атмосферным воздействиям, например, перепаду температур, осадкам в виде мокрого снега или дождя и другим негативным факторам.

Бетон является многокомпонентной системой, при твердении которого протекают химические процессы, что обеспечивает образование новых гидратных фаз и новых контактов в бетонной системе, которые оказывают влияние на формирование физико-механических характеристик бетона. Для этого целесообразно разработать новую комплексную химическую добавку, которая повысила бы реакционную активность компонентов бетонной системы и обеспечивала бы образование повышенного количества новых гидратных фаз, оказывающих положительное влияние на создание высокопрочного бетона, обладающего повышенной устойчивостью к трещинообразованию на протяжении всего периода формирования структуры бетона.

Степень разработанности темы исследования. Теоретическими основами научного исследования являются труды отечественных и зарубежных учёных в области теории и практики цементосодержащих систем, а также в создании высокофункциональных бетонов, представленные в работах М.М. Сычёва, А.Ф. Полака, Т.В. Кузнецовой, В.Б. Ратинова, Ю.М. Баженова, В.Г. Хозина, П.Г. Комохова, Л.Б. Сватовской, В.В. Бабкова, В.Ф. Степановой, В.М. Латыпова, И.В. Недосеко, В.П. Попова, Ю.В. Пухаренко, В.Я. Соловьёвой, Б.Я. Трофимова, В.В. Прокофьевой, А.М. Харитоновой, Л.Я. Крамар и др., и труды научно-исследовательских и проектных институтов.

Цель работы – разработать комплексную химическую добавку, содержащую нанодисперсии гидроксида кремния, для создания высокоэффективного бетона повышенной долговечности.

Объект исследования – бетоны, модифицированные новой комплексной химической добавкой.

Предмет исследования – исследовать изменение комплекса физико-механических показателей бетона: прочности на сжатие, на растяжение при изгибе, на осевое растяжение, призмной, модуля упругости, водопоглощения, водонепроницаемости, морозостойкости и химической стойкости бетона в присутствии разработанной комплексной химической добавки, подтверждающих повышенную эксплуатационную надёжность бетона и повышенную долговечность.

Задачи исследований:

- 1 Выполнить анализ современных химических и минеральных добавок для бетонов и оценить эффективность их действия.
- 2 Определить природу компонентов для создания эффективной комплексной химической добавки, обладающей повышенным пластифицирующим эффектом действия, а также эффектом повышения прочности.
- 3 Определить физико-механические характеристики бетона с разработанной комплексной химической добавкой.
- 4 Исследовать продукты гидратации, образующиеся при твердении бетона с разработанной комплексной химической добавкой.
- 5 Провести опытно-промышленный выпуск комплексной химической добавки и бетона с её использованием, разработать проект технических условий на комплексную химическую добавку.

Научная новизна исследования:

- 1 Обоснован выбор природы компонентов для создания высокоэффективной комплексной химической добавки и показано, что нанодисперсии диоксида кремния размером 50-70 нм при пониженном значении рН 3,5-4,0, обладают хорошей совместимостью с поликарбонатом, обеспечивая эффект пластифицирующего и реакционно-активного действия, обеспечивая создание высокопрочного бетона, обладающего повышенной прочностью на растяжение при изгибе.
- 2 Впервые установлено, что поликарбонатный полимер на основе ангидрида малеиновой кислоты вступает в химическое взаимодействие с калиевыми солями высших жирных кислот при обязательном присутствии портландцемента, образуя общие разветвлённые цепи начиная с раннего возраста, что подтверждено данными ИК-спектроскопических исследований: на ИК-спектре поликарбоната появляются новые полосы поглощения в области 1349-1241 см⁻¹, которые соответствуют появлению новых связей $\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-$ (1349 см⁻¹, деформационные колебания) и $\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ (1241 см⁻¹, валентные колебания), образование которых оказывает положительное влияние на повышение трещиностойкости бетона с раннего возраста.
- 3 Определено, что продукты гидратации бетона с комплексной химической добавкой отличаются пониженным содержанием Са(ОН)₂, повышенным содержанием тоберморитоподобных гидросиликатов кальция типа CSH(I) и образованием новых фаз типа афвиллита 3СаО·2SiO₂·3Н₂О и окенита 3СаО·6SiO₂·6Н₂О, кристаллизующихся в виде удлинённых волокон и отличающихся повышенной твёрдостью.

Теоретическая и практическая значимость работы

- 1 Показано, что бетон с разработанной комплексной химической добавкой относительно контрольного состава характеризуется уменьшением величины водопоглощения на 34 % до значения W_М=2,7 %, повышением прочности: на сжатие

на 61 % и в большей степени повышением прочности на растяжение при изгибе на 87 % и на осевое растяжение на 64 %.

2 Определено, что показатели долговечности бетона с разработанной комплексной химической добавкой значительно улучшаются: водонепроницаемость увеличивается не менее чем на 50 % до марки W16, морозостойкость соответствует марке $F_{1\geq 600}$, $K_{хс}\geq 0,86$. В соответствии с СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» достигнутые показатели обеспечивают срок службы, например, железобетонных конструкций воздушных линий (ВЛ) электропередачи не менее 100 лет в большинстве возможных сред эксплуатации.

3 Расчётно-экспериментальным путём определено, что для бетона с комплексной химической добавкой допускаемый изгибающий момент увеличивается до 23 %, обеспечивая уменьшение ширины раскрытия трещин на 19-22 %. Улучшение указанных параметров обеспечивает возможность уменьшения степени армирования в пределах 27 %, оказывая положительное влияние на снижение себестоимости конструкций.

4 Осуществлён опытно-промышленный выпуск разработанной комплексной химической добавки, которая использована для изготовления 30 партий предварительно напряжённых центрифугированных и вибрированных стоек для опор ВЛ. Статистическая обработка полученных результатов по показателю прочности показала, что средний коэффициент вариации прочности \bar{V} составил 5,6 %. Физико-механические показатели бетона опытно-промышленного и научно-экспериментального изготовления имеют хорошую сходимость, что положено в основу разработки проекта ТУ на комплексную химическую добавку.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационного исследования являются основные положения теории твердения бетонов в присутствии добавок разной природы, а также физико-химические исследования продуктов гидратации, образующихся при твердении бетона, в присутствии разработанной комплексной химической добавки и, как следствие, влияние продуктов гидратации на физико-механические показатели бетона. Обработка результатов экспериментальных исследований выполнена с использованием статистической обработки экспериментальных данных. При исследовании фазового состава модифицированного бетона применялись методы рентгенофазового, дифференциально-термического и ИК-спектроскопического методов анализа.

Область исследования соответствует требованиям паспорта научной специальности ВАК: 2.1.5 – Строительные материалы и изделия, п. 5 «Разработка и внедрение способов активации компонентов строительных смесей путём использования физических, химических, механических и биологических методов, способствующих получению строительных материалов с улучшенными показателями структуры и свойств» и п. 10 «Разработка новых и совершенствование

существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических. и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла».

Положения, выносимые на защиту

1 Обоснование выбора природы компонентов для комплексной химической добавки, обеспечивающей создание высокопрочного бетона повышенной эксплуатационной надёжности и долговечности.

2 Основные физико-механические характеристики бетона с разработанной комплексной химической добавкой.

3 Результаты физико-химических исследований продуктов гидратации, образующихся при твердении бетона с разработанной комплексной химической добавкой.

4 Опытное-промышленное апробирование разработанной комплексной химической добавки и бетона с добавкой при изготовлении опор ВЛ по технологии вибрирования и центрифугирования и сравнительные физико-механические показатели бетона с разработанной комплексной химической добавкой опытно-промышленного изготовления и научно-экспериментального исследования.

Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечиваются достаточным объёмом воспроизводимых экспериментальных данных, получаемых при помощи современных методов исследования, их взаимной корреляцией, использованием статистической обработки экспериментальных данных.

Выводы и данные научно-экспериментальных исследований подтверждены хорошей сходимостью с результатами опытно-промышленных исследований и выпуском опытно-промышленной партии стоек опор ВЛ из бетона с разработанной комплексной химической добавкой.

Апробация работы. Результаты научного исследования докладывались на международной научно-практической конференция «Опоры и фундаменты для умных сетей: инновации в проектировании и строительстве», г. Москва, декабрь 2017, на научно-практических конференциях: «Международная научно-практическая конф. ПГУПС Императора Александра I, каф. «Инженерная химия и естествознание» г. С-Пб, 2017 и «Опоры и фундаменты для умных сетей: инновации в проектировании и строительстве», г. С-Пб, июль 2017.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 15 статей, в том числе 3 статьи опубликованы в изданиях, входящих в перечень научных изданий, рецензируемых ВАК РФ, из них 1 статья в издании, входящем в международную базу данных и систему цитирования Scopus; 4 статьи опубликованы в изданиях, индексируемых в международной базе данных и системе цитирования Chemical Abstracts. По теме диссертационного исследования получено 5 патентов РФ на изобретение.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы, включающего 127 наименований. Общий объём диссертации составляет 120 страниц основного текста. В работе представлены 3 приложения, 21 рисунок и 19 таблиц.

II Основное содержание работы.

Во введении сформулирована проблема и актуальность выбранного направления исследования, определены цели и задачи диссертационной работы, представлены научная, теоретическая и практическая значимости научного исследования.

Первая глава содержит аналитический обзор по теме исследования. Проведён анализ современных технологий производства высокопрочного бетона, характеризуемого комплексом специальных свойств. В работах выдающихся учёных в области материаловедения: Т.В. Кузнецовой, В.В. Тимашёва, Ю.М. Баженова, П.Г. Комехова, Т.И. Розенберга показано, что для создания высокопрочного бетона требуются высокоэффективные химические и минеральные добавки различного назначения. В большинстве случаев используются добавки, обладающие пластифицирующим эффектом.

Добавки такого типа достаточно широко исследованы Каприеловым С.С., Ратиновым В.Б., Вовком А.И. и установлено, что основное назначение пластификаторов – увеличение подвижности бетонной смеси без увеличения расхода воды и без влияния на процессы гидратации цемента.

В качестве современных высокоэффективных суперпластификаторов рекомендуются пластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов, эффект действия которых повышается в присутствии модификаторов.

В качестве модификатора используется микрокремнезём, основной фазой которого является диоксид кремния SiO_2 , который, благодаря повышенной дисперсности, достаточно эффективно уплотняет структуру бетона и в некоторой степени проявляет реакционную активность, вступая в реакции синтеза с гидролизной известью, образующейся при гидратации портландцемента.

По данным учёных в области бетоноведения Б.Я. Трофимова, Л.Я. Крамар показано, что к проектному возрасту микрокремнезём, используемый в рациональном количестве, связывает не более 10 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося в цементном камне, способствуя улучшению параметров качества бетона.

По нашему мнению, и с учётом работ, проводимых на кафедре «Инженерная химия и естествознание» ФГБОУ ВО ПГУПС - одним из эффективных путей улучшения свойств бетона является привлечение нанотехнологий в строительство, т.е. использование нанодобавок или модификаторов, содержащих нанодисперсии определённой природы с размером 10-100 нм, которые, в отличие от молекул, обладают сформированной поверхностью, и, как следствие, повышенной поверхностной энергией и характеризуются определённым значением рН.

В отличие от грубодисперсных систем (микрокремнезём), нанодисперсии обладают повышенной подвижностью, из-за особых свойств поверхности, способны проявлять высокую химическую активность, обеспечивая формирование

улучшенных физико-механических показателей бетона, повышая долговечность цементного камня.

Целесообразно дополнительно рассмотреть в качестве компонентов химической добавки использование высокомолекулярных соединений, которые, по-видимому, должны обеспечивать образование новых полимерных цепей, оказывающих микроармирующее действие на формирующуюся структуру искусственного камня, повышая его трещиностойкость, начиная с раннего возраста.

Создание новой комплексной химической добавки на основе рассмотренных компонентов должно направленно формировать структуру бетонного камня, обеспечивая высокие физико-механические показатели.

Во второй главе исследована эффективность компонентов разной природы, используемых для создания добавки. Для проведения исследований использовали бетон В30. В работе использовали следующие материалы: цемент производства ОАО «Сланцевский цементный завод «ЦЕСЛА» ЦЕМ I 42,5Н ГОСТ 31108-2020, песок для строительных работ по ГОСТ 8736-2014 с модулем крупности $M_k=2,2$, гранитный щебень по ГОСТ 8267-93 фракции 5-10 мм, вода по ГОСТ 23732-2011.

Для приготовления бетонной смеси с маркой по удобоукладываемости ПЗ (осадка конуса 10-15 см) ГОСТ 7473-2010 использован следующий расход материалов, кг/м³: портландцемент – 370, песок – 820, щебень – 1040, В/Ц=0,52.

В качестве основного компонента создаваемой добавки рассматривали поликарбоксилатные полимеры на основе: 1 – метакриловой кислоты, 2 – на основе акриловой кислоты и этилового эфира метакриловой кислоты и 3 – на основе ангидрида малеиновой кислоты. Для исследования использовали водные растворы поликарбоксилатных полимеров с плотностью 1,019-1,021 г/см³ и значением водородного показателя $6,5 \pm 0,5$.

Экспериментально установлено, что наибольшее пластифицирующее действие оказывает поликарбоксилат на основе ангидрида малеиновой кислоты, при использовании которого в рациональном количестве, равном 0,8 % от массы цемента, для достижения одинаковой подвижности, соответствующей марке ПЗ (ОК=10-15 см), расход воды уменьшается на 19 % относительно 16 и 17 % с другими поликарбоксилатными полимерами. Данные исследования явились основанием для использования поликарбоксилатного полимера на основе ангидрида малеиновой кислоты в качестве основы создаваемой добавки.

Для оценки влияния размера дисперсий SiO₂, на его реакционную активность использовали дисперсии SiO₂ наноразмера (10^{-9} - 10^{-7}) м, в виде водного раствора золя SiO₂·nH₂O с плотностью 1,021 г/см³ и значением водородного показателя pH=3,5 и микродисперсии (10^{-6} - 10^{-5}) м, микрокремнезём марки МК-85.

Установлено, что при использовании микродисперсий SiO₂ в виде микрокремнезёма в присутствии поликарбоксилатного полимера водопотребность бетонной смеси уменьшается на 14 %; в присутствии нанодисперсий диоксида кремния SiO₂ водопотребность бетонной смеси понижается более чем на 20 %. Рост прочности на растяжение при изгибе в присутствии нанодисперсий диоксида кремния SiO₂ в проектном возрасте на 56 % превосходит прочность контрольного состава, при использовании рационального количества микрокремнезёма МК-85 прочность на

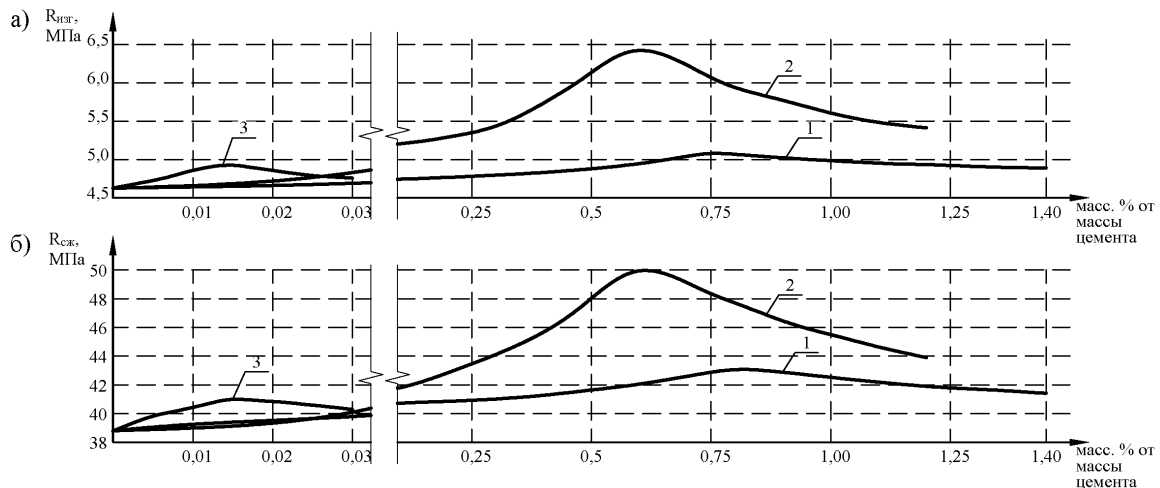
растяжение при изгибе повышается не более чем на 23 %. В присутствии нанодисперсий SiO_2 в большей степени уменьшается водопоглощение затвердевшего бетона, которое составляет $W_M=3,1$ %.

Установлено, что нанодисперсии SiO_2 в большей степени, чем микродисперсии, увеличивают пластифицирующий эффект поликарбоксилатного полимера и при этом оказывают повышенное реакционно-активное действие на компоненты бетона. Положительные результаты явились основанием для рассмотрения нанодисперсий диоксида кремния в качестве активного компонента создаваемой добавки.

С целью возможного повышения прочности на растяжение при изгибе в процессе всего периода твердения бетона в качестве одного из компонентов добавки рассматривали использование полимера на основе калиевых солей высших жирных кислот с $\rho=1,03$ г/см³ pH=7,5.

Для создания бетона, обладающего прочной, плотной структурой с равномерным распределением пор по всему объёму, дополнительно использовали пеногаситель с целью обеспечения равномерного вовлечения воздуха в бетонную смесь в пределах (4-6) %. С этой целью использовали пеногаситель на основе силиконового масла с вязкостью 67 мм²/с, представленный кремний-органическим соединением $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ и органическими радикалами $-\text{CH}_3$ и $-\text{C}_2\text{H}_5$, с техническим названием Пеногаситель Ф-67 по ТУ 20.59.59-007-98593931-2018.

Рациональное количество каждого компонента разрабатываемой комплексной химической добавки определяли по изменению показателей прочности на сжатие и на растяжение при изгибе бетона В30, полученные результаты представлены на рисунке 1. Все исследуемые компоненты добавки в рациональном количестве повышают прочность бетона в проектном возрасте на сжатие на 5-28 % и на растяжение при изгибе на 9-41 %.



1 – поликарбоксилатный полимер на основе ангидрида малеиновой кислоты; 2 – нанодисперсии диоксида кремния SiO_2 ; 3 – полимер на основе калиевой соли высшей жирной кислоты.

а) изменение прочности на сжатие; б) изменение прочности на растяжение при изгибе.

Рисунок 1 – Оценка эффективности основных компонентов добавки

Совместимость поликарбоксилата с предполагаемыми компонентами разрабатываемой комплексной химической добавки и эффективность их совместного действия представлены в таблице 1.

Нанодисперсии в сочетании с поликарбоксилатным полимером усиливают эффект пластификации и оказывают положительное влияние на повышение прочности в проектном возрасте: на сжатие на 47 % и на растяжение при изгибе на 56 %.

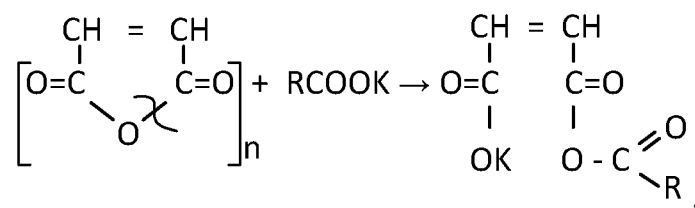
Использование поликарбоксилатного полимера в сочетании с калиевой солью высшей жирной кислоты, в наибольшей степени, начиная с раннего возраста, увеличивает прочность на растяжение при изгибе. В возрасте 7 суток рост прочности на сжатие составляет 16 %, а рост прочности на растяжение при изгибе составляет 37 %.

Таблица 1 – Оценка эффективности совместного действия поликарбоксилата с компонентами разрабатываемой комплексной химической добавки

№ п/п	Проектный класс бетона В (требуемая прочность, МПа)	Проектный класс бетона В _{из} (требуемая прочность, МПа)	Расход цемента, кг/м ³ бетонной смеси	Компоненты добавки, % от массы цемента (рациональное количество)			В/Ц	Марка по удобоукладываемости, П	Прочность, МПа / %			
				Поликарбоксилат на основе ангидрида малеиновой кислоты	Полимер на основе калиевых солей высших жирных кислот	Нанодисперсии SiO ₂			на сжатие		на растяжение при изгибе	
									Возраст, сут			
				7	28	7			28			
1	В30 (38,4)	В _{из} 3,6 (4,6)	370	-	-	-	0,52	П3	<u>27,7</u> 100	<u>39,0</u> 100	<u>3,2</u> 100	<u>4,6</u> 100
2			370	0,8	-	-	0,43	П3	<u>31,6</u> 114	<u>43,3</u> 111	<u>3,7</u> 115	<u>5,1</u> 111
3			370	0,8	0,015	-	0,42	П3	<u>32,1</u> 116	<u>44,6</u> 114	<u>4,4</u> 137	<u>5,6</u> 121
4			370	0,8	-	0,6	0,42	П3	<u>41,8</u> 123	<u>57,3</u> 147	<u>4,1</u> 128	<u>7,2</u> 156

Для объяснения полученного результата проведены ИК-спектроскопические исследования смеси, состоящей из поликарбоксилатного полимера и полимера на основе калиевой соли карбоновой кислоты в раннем возрасте, в том числе и при дополнительном использовании цемента.

Установлено, что ангидрид малеиновой кислоты, обладает повышенной реакционной активностью, и способен участвовать в реакциях, сопровождающихся разрывом кислородного мостика в присутствии калиевой соли карбоновой кислоты вида R-COOK (где R – C₁₇H₃₅) и обязательном присутствии цемента, химическое взаимодействие:



которое приводит к образованию нового соединения, отличающегося образованием разветвлённой поликарбоксилатной цепи, формируя новый структурный каркас на молекулярном уровне, и упрочняя цементный камень. Высказанные теоретические

предположения подтверждены данными ИК-спектроскопических исследований (рисунок 2).

Определено, что в присутствии портландцемента увеличились полосы поглощения в области $1349\text{--}1241\text{ см}^{-1}$, которые, по-видимому, обусловлены появлением новых связей С-О (1349 см^{-1} деформационные колебания) и С-О-С (1241 см^{-1} валентные колебания), обеспечивая образование новой разветвлённой поликарбоксилатной цепи, оказывающей положительное влияние на повышение трещиностойкости бетона, начиная с раннего возраста.

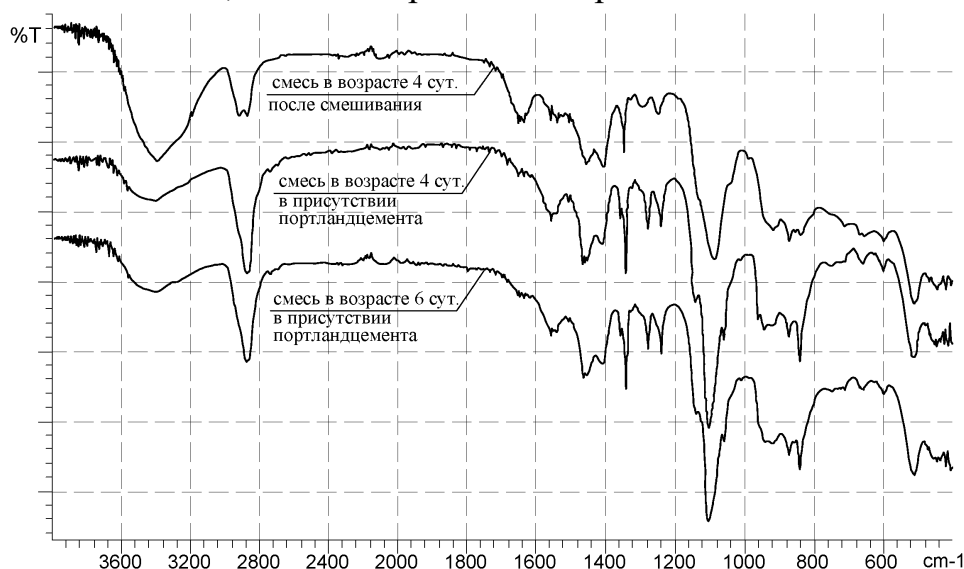


Рисунок 2 – Спектрограммы смеси: поликарбоксилатный полимер + полимер на основе калиевой соли карбоновой кислоты

Нанодисперсии диоксида кремния SiO_2 получают методом ионного обмена, путём пропускания водного раствора жидкого стекла Na_2SiO_3 , через катионитовую колонку с катионитом КУ-2-8, насыщенным катионами водорода H^+ , в результате образуются нанодисперсии $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, размер которых определяется при помощи лазерного анализатора размера частиц SALD-2300 (Shimadzu).

Проведённые научно-экспериментальные исследования позволили определить рациональный состав новой комплексной химической добавки, в мас. %:

- водный раствор поликарбоксилата на основе ангидрида малеиновой кислоты с $\rho\ 1,023\text{ г/см}^3$ и рН 6,5 – 56,14;
- полимер на основе калиевой соли высшей жирной кислоты с $\rho\ 1,03\text{ г/см}^3$ и рН 7,5 – 1,05;
- нанодисперсии диоксида кремния, размером 50-70 нм, в виде золя $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\rho\ 1,021\text{ г/см}^3$ и рН 3,5 – 42,11;
- Пеногаситель Ф67 на основе силиконового масла, представленного кремнийорганическим соединением --Si--O--Si--O-- и органическими радикалами CH_3 и CH_5 , с вязкостью $67\text{ мм}^2/\text{с}$ – 0,70.

Результаты по оценке эффективности действия разработанной комплексной химической добавки и определение её рационального количества представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Оценка эффективности действия разработанной комплексной химической добавки

№ п/п	Проектный класс бетона В	Проектный класс бетона В _{тб}	Расход цемента (кг/м ³)/%	Комплексная добавка, % от массы цемента (кг)	В/Ц	Марка по удобоукладываемости	Прочность на сжатие R, МПа/%	Фактический класс бетона В	Прочность на растяжение при изгибе R _{тб} , МПа/%	Фактический класс бетона В _{тб}	Коэффициент трещиностойкости, K _{тр} = R _{тб} / R	Водопоглощение W _м , %
1	В30	В _{тб} 3,6	370/100	-	0,5	ПЗ	39,3/100	В31	4,6/100	В _{тб}	0,115	4,1
2			370/100	0,8 (2,96)	0,4	ПЗ	60,9/155	В48	7,9/172	В _{тб}	0,130	2,9
3			370/100	1,0 (3,70)	0,3	ПЗ	63,3/161	В50	8,6/187	В _{тб}	0,136	2,7
4			370/100	1,2 (4,44)	0,3	ПЗ	62,2/158	В49	7,9/172	В _{тб}	0,127	2,9

Установлено, что разработанная комплексная химическая добавка обладает уникальным сочетанием компонентов, совместное присутствие которых обеспечивает уменьшение В/Ц отношения на 25 %; уменьшается водопоглощение на 34 % до значения W_м=2,7 %; повышается прочность на сжатие на 61 % и в большей степени прочность на растяжение при изгибе - на 87%.

Рост прочности на сжатие обусловлен уплотнением структуры бетона в результате уменьшения В/Ц отношения и повышения степени гидратации компонентов бетонной смеси в присутствии комплексной химической добавки. Увеличение прочности на растяжение при изгибе, по-видимому, обусловлено микроармированием формирующейся структуры бетона при помощи образования новых разветвлённых полимерных цепочек и образования новых комплексных гидратных фаз, например, с повышенным содержанием SiO₂ (низкоосновных гидросиликатов), кристаллизующихся в виде прочных удлинённых волокон.

В третьей главе представлены результаты физико-механических и физико-химических исследований, подтверждающих повышенную устойчивость бетона к трещинообразованию и коррозионную устойчивость бетона. С этой целью проводили сравнительные исследования по определению прочности на осевое растяжение R_t, модуля упругости E_б и призмочной прочности R_{пр} для бетона контрольного и модифицированного состава.

Прочность на осевое растяжение R_t определяли в соответствии с ГОСТ 10180-2018. Для этого изготавливали образцы-призмы размером 100x100x400 мм.

Призмочную прочность и модуль упругости бетона определяли по ГОСТ 24452-80. Данные параметры характеризуют сопротивление бетона растяжению и, как следствие, его трещиностойкость. Для этого изготавливали образцы призмы размером 100x100x400 мм. Испытания проводили в возрасте 28 суток нормального твердения. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Установлено, что призмочная прочность модифицированного бетона по отношению к прочности на сжатие составляет 81 % в то время, как для контрольного состава это отношение составляет 72 %, что свидетельствует о повышении прочности

бетона на растяжение и, в частности, подтверждает повышенную устойчивость бетона к трещинообразованию, а также оказывает положительное влияние на повышение несущей способности и надёжности бетона сжатой зоны конструкций, особенно для предварительно напряжённых железобетонных изделий.

Таблица 3 – Физико-механические характеристики бетона контрольного состава и с разработанной комплексной химической добавкой

№ п/п	Проектный класс бетона В	Расход цемента (кг/м ³)/%	Комплексная добавка, % от массы цемента (кг)	В/Ц	Марка по удобоукладываемости	Прочность на сжатие R, МПа	Фактический класс бетона В	Прочность на осевое растяжение R _с , МПа	Призмная прочность R _{пр} , МПа / % от прочности на сжатие	Модуль упругости бетона E _b , МПа·10 ⁻³
1	В30	370/100	-	0,52	П3	39,1	В31	2,22	28,3/72	34,4
2		370/100	1,0 (3,70)	0,39	П3	63,3	В50	3,36	51,2/81	42,2

Оценка коррозионной стойкости бетона проводилась по ГОСТ Р 58896-2020 «Бетоны химически стойкие. Методы испытаний». Для проведения испытаний изготавливали образцы-балочки размером 40x40x160 мм, в качестве агрессивной среды использовали 5 % раствор Na₂CO₃ и 5 % раствор MgCl₂. Сравнительные результаты по оценке коррозионной стойкости бетона представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнительная оценка химической стойкости бетона контрольного состава и с разработанной добавкой

№ п/п	Класс бетона В	Расход цемента кг/м ³	Разработанная комплексная химическая добавка, % от массы цемента	В/Ц	Коэффициент химической стойкости в возрасте 360 суток, Кх.с.	
					относительно углекислотной коррозии	относительно магниальной коррозии
1	В30	370	-	0,52	0,39	0,37
2		370	1,0	0,39	0,87	0,86

Установлено, что бетоны, модифицированные разработанной комплексной химической добавкой, обладают повышенным коэффициентом химической стойкости (К_{хс} 0,86-0,87) и в соответствии с ГОСТ Р 58895-2020 относятся к **высокостойким** бетонам, контрольный состав бетона имеет К_{хс} 0,37-0,39 и относится к **относительно стойким** бетонам.

Для подтверждения высказанных объяснений, полученных положительных результатов, проведены комплексные физико-химические исследования затвердевшего бетона.

Сравнительные рентгенофазовые исследования продуктов гидратации бетона 28 суточного возраста контрольного состава и бетона с разработанной комплексной химической добавкой (рисунок 3) показывают, что на рентгенограмме модифицированного бетона уменьшилась интенсивность линий, относящихся к трёхкальциевому силикату 3CaO·SiO₂ (d/n=1,76; 1,94; 2,60; 2,73) ·10⁻¹⁰ м, что свидетельствует о более высокой степени гидратации основного минерала портландцемента, при этом повысилась интенсивность линий, относящихся к тоберморитоподобному гидросиликату типа CSH(I) (d/n=3,07; 2,80; 1,81) ·10⁻¹⁰ м, а

также появились новые линии, характерные для $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (афвиллита) ($d/n=3,20; 4,71; 5,70$) $\cdot 10^{-10}$ м, который кристаллизуется в виде удлинённых призматических кристаллов и, в соответствии с литературными данными, обладает повышенной твёрдостью, более 4,0 по шкале Мооса. Также обнаружены линии небольшой интенсивности, характерные для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n=4,93; 2,63; 1,93; 1,79$) $\cdot 10^{-10}$ м и низкоосновного гидросиликата типа окенита $3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=3,56; 2,93; 1,80$) $\cdot 10^{-10}$ м, который кристаллизуется в виде удлинённых волокон.

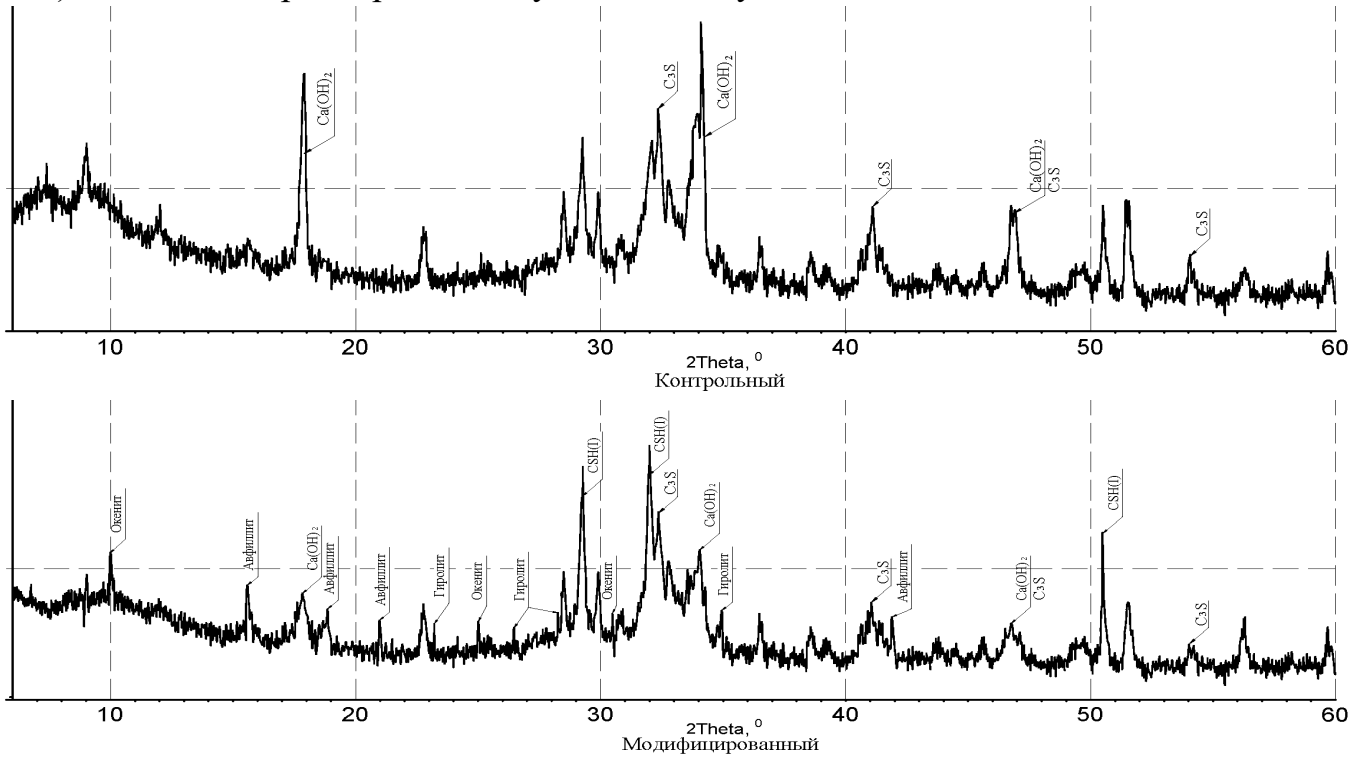
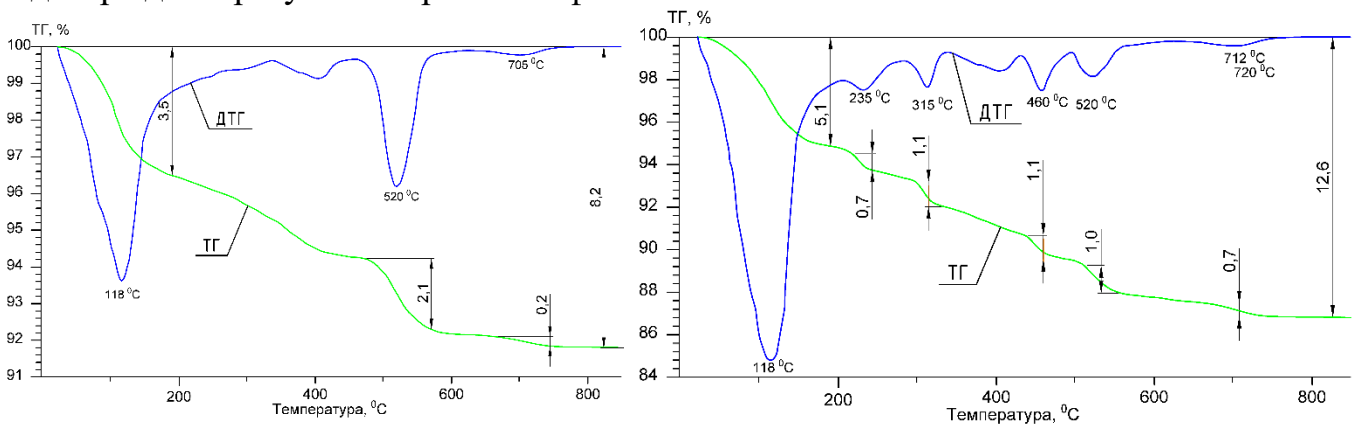


Рисунок 3 – Сравнительные рентгенограммы продуктов гидратации бетона 28 суточного возраста контрольного состава и бетона с разработанной комплексной химической добавкой

Данные дифференциально-термического исследования (рисунок 4) подтверждают результаты рентгенофазового анализа.



а) бетон контрольного состава

б) бетон, модифицированный комплексной химической добавкой

Рисунок 4 – Кривые ДТГ и ТГ бетона в возрасте 28 суток

Установлено, что в затвердевших образцах контрольного состава присутствует тоберморитоподобный гидросиликат $CSH(I)$, а также $Ca(OH)_2$.

По результатам дифференциально-термического анализа модифицированного бетона обнаружена серия эндоэффектов, например, в области $t=(160-185) ^\circ C$ и при $t=712 ^\circ C$ обусловлен дегидратацией тоберморитоподобных гидросиликатов, образующихся в повышенном количестве, эндоэффект в области температуры $720 ^\circ C$ соответствует дегидратации окенита $3CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$. Наличие эндоэффектов при температурах $235 ^\circ C$, $315 ^\circ C$ и $460 ^\circ C$, подтверждает образование в модифицированной твердеющей системе афвиллита $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$. Экзоэффект при температуре $820 ^\circ C$, вероятно, обусловлен перекристаллизацией безводных силикатов.

Результаты комплексных физико-химических исследований показали, что суммарные потери у затвердевшего бетона с комплексной химической добавкой на 54 % превышают суммарные потери бетона контрольного состава.

В четвёртой главе произведены расчёты железобетонных стоек ВЛ, изготовленных с применением бетона, модифицированного комплексной химической добавкой, по параметрам прочности и трещиностойкости. Как наиболее распространённые, для расчётов приняты: центрифугированная стойка марки СК26.1-1.1 ГОСТ 22687.1-85 и вибрированная стойка марки СВ95-3с по типовому проекту 20.0139 АООТ «РОСЭП».

Комплексные физико-механические характеристики бетона опытно-промышленного изготовления представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнительные комплексные физико-механические характеристики бетона В30 и В40 опытно-промышленного изготовления

№ п/п	Проектный класс бетона В	Цемент, кг/м ³	Комплексная химическая добавка, % от массы цемента (кг)	Вода, л/м ³	В/Ц	Марка по удобоукладываемости	Условия твердения	Прочность в возрасте 28 сут., МПа		Фактический класс В по ГОСТ 18105-2018	Коэф. трещиностойкости, $K_{тр.} = R_{cb}/R$	Марка по морозостойкости F _т	Марка по водонепроницаемости W
								на сжатие	на растяжение при изгибе				
1	В30	380	-	192	0,52	ПЗ	Н.У.	38,7	4,5	В30	0,116	200	8
2	В30	380	1,0 (3,80)	156	0,41	ПЗ	Н.У.	63,1	8,4	В50	0,133	600	16
3	В30	380	1,0 (3,80)	156	0,41	ПЗ	ТВО $t=70^\circ C$	62,6	7,9	В50	0,126	600	16
4	В40	460	-	198	0,43	ПЗ	Н.У.	51,8	6,1	В41	0,118	200	8
5	В40	460	1,0 (4,60)	156	0,34	ПЗ	Н.У.	83,2	11,4	В66	0,137	800	18
6	В40	460	1,0 (4,60)	156	0,34	ПЗ	ТВО $t=70^\circ C$	82,7	11,1	В66	0,134	800	18

Результаты опытно-промышленных исследований согласуются с данными научно-экспериментальных исследований (таблица 3) и подтверждают повышение прочности на сжатие не менее 61 % и прочности на растяжение при изгибе не менее

86 %, обеспечивая фактический класса В50 относительно контрольного состава В30 и В65 относительно В40 без уменьшения расхода цемента.

Физико-механические показатели бетона нормального твердения и тепловлажностной обработки сопоставимы и могут быть рекомендованы для изготовления изделий в условиях ТВО.

Расчёты несущей способности и трещиностойкости стоек опор ВЛ представлены в таблице 6.

Установлено, что стойки, изготовленные с использованием модифицированного бетона, обладают повышенной несущей способностью (изгибающий момент M) на 23-25 % выше относительно стоек из бетона контрольного состава, следствием чего является меньшая ширина раскрытия трещин на 19-22 % при нормативной нагрузке $M_{нл}$.

Расчёты требуемого количества арматуры, в соответствии с СП 63.13330.2018, для рационального восприятия расчётной нагрузки показали, что использование модифицированного бетона позволяет сократить армирование стойки путём сокращения ненапрягаемой арматуры в нижней части стойки на 11 стержней диаметром 12 мм (13d12A800 ГОСТ 34028-2016) при увеличении класса арматуры до А1000 с увеличением усилия предварительного натяжения до 900 МПа. Общее снижение расхода рабочей продольной арматуры составило 122,7 кг при начальном расходе арматуры 459,2 кг, что составляет 27 %.

Таблица 6 – Расчёт показателей несущей способности и трещиностойкости стоек

Марка стойки	Фактический класс бетона	Наименование	Призмная прочность $R_{пр}$, МПа	Нормативное сопротивление на сжатие призмы $R_{bn} = R_{пр} * 0,8$, МПа	Расчётное сопротивление на сжатие призмы $R_b = R_{bn} / 1,3$, МПа	Прочность на осевое растяжение R_t , МПа	Нормативное сопротивление на растяжение $R_{bt,n} = R_t * 0,8$, МПа	Расчётное сопротивление на растяжение $R_{bt} = R_{bt,n} / 1,5$, МПа	Модуль упругости E_b , МПа·10 ⁻³	Изгибающий момент M (несущая способность), кН·м	Момент трещинообразования, $M_{тр}$, кН·м	Ширина раскрытия трещин при нагрузке $M_{нл} = 24$ кНм для СВ95-3с и $M_{нл} = 384$ кНм для СК26.1-1.1, мм
СВ95-3с	В30	контрольный	28,3	22,6	17,4	2,22	1,78	1,19	34,4	37,7	14,8	0,040
	В50	модифицированный	51,2	41,0	31,5	3,36	2,90	1,93	42,2	47,3	16,8	0,031
СК26.1-1.1	В40	контрольный	37,2	29,8	22,9	2,62	2,10	1,40	36,0	458	171	0,135
	В65	модифицированный	65,2	52,2	40,1	4,30	3,44	2,29	44,6	563	194	0,110

Расчёт себестоимости стойки СК26.1-1.1 выполненной по ГОСТ 22687.1 и стойки, изготовленной из модифицированного бетона представлен в таблице 7.

Установлено, что стоимость модифицированной стойки СК26.1-1.1 ниже стоимости аналогичной стойки по ГОСТ 22687.1 на 16,0 %.

Таблица 7 – Расчёт себестоимости стойки СК26.1-1.1

№ п/п	Материал	СК26.1-1.1 ГОСТ 22687.1-85		СК26.1-1.1 модифицированная	
		Кол-во	Стоимость, тыс. руб.	Кол-во	Стоимость, тыс. руб.
1	Бетон, м	2,5 м ³	10,000	2,5 м ³	10,00
2	Арматура d12A800, кг	459,2	36,277	-	-
3	Арматура d12A1000, кг	-	-	336,5	27,256
4	Арматура d8A240, кг	25,7	1,928	25,7	1,928
5	Арматура d4B500, кг	58,4	4,380	58,4	4,380
6	Добавка, л	-	-	10,5	0,630
	Итого:		52,585		44,194

Приняты следующие цены: Бетон В40 – 4 тыс. руб./м³ (расход цемента 420 кг/м³); Арматура А800 – 79 тыс. руб./т; Арматура А1000 – 81 тыс. руб./т; Арматура А240 – 75 тыс. руб./т; Арматура В500 – 75 тыс. руб./т; Добавка в бетон – 60 руб./л (расход 1 л на 100 кг цемента).

В пятой главе представлены результаты опытно-промышленного исследования изготовленных стоек опор ВЛ из бетона, модифицированного разработанной комплексной химической добавкой.

Добавка прошла апробацию на предприятии ООО «Рыбинскэнергожелезобетон». Проведён выпуск 30 партий бетона В30, модифицированного разработанной добавкой и их физико-механические испытания по показателю прочности в возрасте 28. Определено, что среднее значение коэффициента вариации прочности бетона \bar{V} составило 5,6 %.

Опытно-промышленные исследования показали, что для изготовления бетонной смеси БСТ В30 ПЗ с разработанной добавкой целесообразно уменьшать расход цемента относительно контрольного состава не менее чем на 15 %.

В таблице 8 представлены результаты оценки долговечности бетона, модифицированного разработанной комплексной химической добавкой.

Таблица 8 – Параметры прочности и долговечности бетона контрольного состава и бетона, модифицированного разработанной комплексной химической добавкой

№ п/п	Проектный класс бетона В	Цемент, кг/м ³	Комплексная добавка, % от массы цемента (кг)	Вода, л/м ³	В/Ц	Марка по удобоукладываемости	Температура тепловлажностной обработки, 0С	Прочность в возрасте 28 сут., МПа		Фактический класс В по ГОСТ 18105-2018	Коэф. трещиностойкости Ктр. = Rtb/R	Марка по морозостойкости F _т	Марка по водонепроницаемости W
								на сжатие	на растяжение при изгибе				
1	В30	380	-	192	0,52	ПЗ	70	38,7	4,5	В30	0,116	200	8
2	В30	380	1,0 (3,70)	156	0,41	ПЗ	70	62,6	7,9	В50	0,126	600	16

Результаты научных и опытно-промышленных исследований обладают хорошей сходимостью, что явилось основанием для разработки проекта технических условий ТУ 29.64.10-XXX-01115840-2022 «Комплексная химическая добавка для бетонов и строительных растворов».

Дальнейшие исследования заключались в сравнительных натуральных испытаниях вибрированных и центрифугированных стоек, изготовленных из контрольного и

модифицированного бетона на испытательном стенде завода ООО «Рыбинскэнергожелезобетон». Результаты испытаний прочности и трещиностойкости имеют хорошую сходимость с результатами теоретических расчётов.

III ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1 Установлено, что уровень основных физико-механических показателей бетона можно повысить использованием разработанной высокоэффективной комплексной химической добавки.

2 Определено, что бетон с разработанной комплексной химической добавкой характеризуется уменьшением величины водопоглощения на 34 % до значения $W_M=2,7$ %, ростом проектной прочности: на сжатие на 61 %, на растяжение при изгибе на 87 %, на осевое растяжение на 64 %, уменьшением ширины раскрытия трещин до 22 %, повышением несущей способности изгибаемых предварительно напряжённых конструкций до 25 %. Улучшение указанных параметров обеспечивает возможность уменьшения степени армирования в пределах 27 %, и в соответствии с проведёнными технико-экономическими расчётами себестоимость модифицированной стойки СК26.1-1.1 уменьшается на 16 % относительно типовой.

3 Установлено, что модифицированный бетон характеризуется повышенными показателями долговечности: водонепроницаемость $W \geq 16$; морозостойкость $F_1 \geq 600$. Модифицированный бетон относится к высокостойким бетонам относительно углекислотной и магниезальной коррозии, что подтверждено $K_{хс} \geq 0,86$, и обеспечивает повышенный срок службы железобетонных конструкций ВЛ, который составит не менее 100 лет в большинстве возможных сред эксплуатации в соответствии с СП 28.13330.2017.

4 Произведён выпуск опытно-промышленной партии комплексной химической добавки, которая использована для изготовления 30 партий предварительно напряжённых центрифугированных и вибрированных стоек для опор ВЛ. Результаты опытно-промышленных и научно-экспериментальных исследований обладают хорошей сходимостью, что явилось основанием для разработки проекта ТУ на комплексную химическую добавку.

Рекомендации. Разработанную комплексную химическую добавку рекомендуется использовать на заводах по производству железобетонных изделий, поставляемых на объекты Единой национальной (общероссийской) энергетической сети (ЕНЭС), для повышения трещиностойкости, долговечности и экономичности конструкций.

Перспективы дальнейшей разработки темы целесообразно рассматривать в направлении расширения спектра применения комплексной химической добавки, содержащей нанодисперсии гидроксида кремния, например, в дорожных покрытиях и деформационных швах мостовых сооружений, а также изучить возможности модифицирования добавки оксидами d-металлов с целью понижения истираемости и повышения твёрдости бетона.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

публикации в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России:

1 Механизм защитного действия ремонтных составов на цементной основе в дорожных покрытиях [Текст] / В.Я. Соловьёва, Л.Л. Масленникова, Н.В. Ёршиков, А.В. Касаткина, Д.В. Соловьёв, А.А. Кабанов, **С.П. Касаткин** // Транспортное строительство. – 2016. – №10. – С.13-15.

2 Высокоэффективный наномодифицированный бетон повышенной прочности и долговечности [Текст] / **С.П. Касаткин**, В.Я. Соловьёва, И.В. Степанова, Д.В. Кузнецов, Д.А. Сеницын // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. - № 14 (6). – С.493-500.

3 Исследования железобетонных центрифугированных стоек опор ЛЭП с арматурой класса Аu1000П [Текст] / Тихонов Г.И., Блажко В.П., Тихонов И.Н., Качановская Л.И., **Касаткин С.П.** // Вестник НИЦ «Строительство». – 2023. – №1 (36). – С.99-117.

публикации в других изданиях:

4 Химическая активация для цементосодержащих композиций улучшенного качества [Текст] / И.В. Степанова, Н.В. Ёршиков, Т.И. Бойкова, **С.П. Касаткин** и др. // Новые исследования в материаловедении и экологии: сборник научных трудов / ред.: Л.Б. Сватовская, Л.Л. Масленникова, М.В. Шершнёва. – Санкт-Петербург: ПГУПС, 2012. – Вып. № 12. – С.36-39.

5 Разработка высокопрочного бетона [Текст] / В.Я. Соловьёва, **С.П. Касаткин**, И.В. Степанова и др. // Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии. Материалы II Международной научно-практической конф. ПГУПС Императора Александра I, каф. «Инженерная химия и естествознание». – Санкт – Петербург 2015. С.23-26.

6 Геоэкозащитные бетонные дорожные покрытия [Текст] / В.Я. Соловьёва, Т.И. Бойкова, **С.П. Касаткин** и др. // Геоэкохимия литосферы. Материалы II Международной научно-практической интернет-конф. ПГУПС Императора Александра I. – Санкт-Петербург 2016. С.30-32.

7 Восстановление и защита строительных конструкций, как сохранение природно-техногенной среды [Текст] / В.Я. Соловьёва, А.В. Касаткина, **С.П. Касаткин** и др. // Геоэкохимия защиты литосферы. Материалы II Международной научно-практической интернет-конф.. ПГУПС Императора Александра I. – Санкт-Петербург 2016. С.33-36.

8 Гидроизоляционно-защитное покрытие повышенной коррозионной стойкости [Текст] / В.Я. Соловьёва, Т.И. Бойкова, **С.П. Касаткин** и др. // Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии. Материалы III Международной научно-практической конф. ПГУПС Императора Александра I, каф. «Инженерная химия и естествознание». – Санкт-Петербург 2016. С.49-50.

9 Инновационный высокопрочный бетон для высоковольтных линий [Текст] / В.Я. Соловьёва, М.С. Абу-Хасан, **С.П. Касаткин** и др. // Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии. Материалы IV Международной научно-практической

интернет-конф. ПГУПС Императора Александра I, каф. «Инженерная химия и естествознание». – Санкт-Петербург 2017. С.21-25.

10 Центрифугированные стойки нового поколения на цементной основе для линий электропередач [Текст] / **С.П. Касаткин** // Естественные и технические науки. – 2017. – №2 (104). – С.138-142.

11 Бетон для фундаментов опор линий электропередачи повышенной коррозионной стойкости и долговечности [Текст] / В.Я. Соловьёва, **С.П. Касаткин**, И.В. Степанова, Л.Л. Масленникова, М. Абу-Хасан, Н.В. Ёршиков // Естественные и технические науки. – 2017. – №2 (104). – С.146-149.

12 Физико-химические основы процессов твердения инновационного бетона для дорожных покрытий [Текст] / В.Я. Соловьёва, Л.Л. Масленникова, М. Абу-Хасан, И.В. Степанова, Н.В. Ёршиков, Т.И. Бойкова, В.В. Макаров, **С.П. Касаткин** // Естественные и технические науки. – 2017. – №2 (104). – С.150-155.

13 Термодинамические основы создания бетона повышенной прочности и твердения для дорожных покрытий [Текст] / В.Я. Соловьёва, Л.Л. Масленникова, М. Абу-Хасан, И.В. Степанова, Т.В. Смирнова, Т.И. Бойкова, В.В. Макаров, **С.П. Касаткин** // Естественные и технические науки. – 2017. – №2 (104). – С.156-162.

14 Долговечные железобетонные опоры из наномодифицированного бетона — будущее цифровых распределительных сетей [Текст] / В.Я. Соловьёва, П.И. Романов, Л.И. Качановская, С.П. Касаткин, Т.И. Сбойчакова // Электроэнергия. Передача и распределение. – 2019. – №10. – С.60-62.

патенты:

15 Высокопрочный бетон [Текст]: пат. 2515665 Рос. Федерация: МПК С04В 28/04, С04В 111/20 / Сватовская Л.Б., Соловьёва В.Я., Чернаков В.А., Степанова И.В., **Касаткин С.П.**; ФГБОУ ВПО ПГУПС. - № 2012126923/03; 27.06.2012; опубл. 20.05.2014 Бюл. № 14.

16 Высокопрочный бетон [Текст]: пат. 2505500 Рос. Федерация: МПК С04В 28/04, С04В 111/20, / Сватовская Л.Б., Соловьёва В.Я., Ёршиков Н.В., Степанова И.В., **Касаткин С.П.**; ФГБОУ ВПО ПГУПС - № 2012132785/03; 31.07.2012; опубл. 27.01.2014 Бюл. № 3.

17 Высокопрочный бетон [Текст]: пат. 2592318 Рос. Федерация: МПК С04В 28/04, С04В 22/00, С04В 24/24, С04В 103/65 / Сватовская Л.Б., Соловьёва В.Я., Степанова И.В., Сурков В.Н., Иванова В.Е., **Касаткин С.П.**; ФГБОУ ВПО ПГУПС Имп. Александра I. - № 2015120343/03; 28.05.2015; опубл. 20.07.2016 Бюл. № 20.

18 Высокопрочный бетон [Текст]: пат. 2593402 Рос. Федерация: МПК С04В 28/04, С04В 22/00, С04В 24/24, С04В 103/65 / Сватовская Л.Б., Соловьёва В.Я., Степанова И.В., Сурков В.Н., Иванова В.Е., **Касаткин С.П.**; ФГБОУ ВПО ПГУПС Имп. Александра I. - № 2015120386/03; 28.05.2015; опубл. 10.08.2016 Бюл. № 22.

19 Высокопрочный бетон [Текст]: пат. 2705114 Рос. Федерация: МПК С04В 28/04, С04В 28/00, С04В 24/26, С04В 22/08, С04В 111/20 / Зыков В.В., Соловьёва В.Я., Иванова В.Е., Соловьёв Д.В., **Касаткин С.П.**, Зыков Я.В.; Зыков В.В. - № 2019102648; 30.01.2019; опубл. 05.11.2019 Бюл. № 31.