

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК В СОСТАВЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ БЕТОНА

В последние годы интенсивно развивается направление модификации бетонов тонкодисперсными минеральными добавками, позволяющими значительно повышать прочность бетона и улучшить его физико-механические свойства и долговечность.

Минеральные добавки представляют собой порошки различной минеральной природы, получаемые на основе природных материалов и техногенного сырья, нерастворимые в воде и являющиеся тонкодисперсной составляющей твердой фазы цементных растворов или бетонов.

Минеральные добавки используются для регулирования процессов схватывания, структурообразования, активации гидратации и твердения, улучшения реологических свойств растворных и бетонных смесей и применяются в количестве от 10 до 50% и более от массы цемента.

В зависимости от дисперсности и влияния на структуру и свойства растворов и бетонов, минеральные добавки разделяются на добавки-разбавители цемента и добавки-уплотнители. Добавки-разбавители, например золы, имеют размер частиц, близкий к цементным, а добавки-уплотнители, такие, как микрокремнезем и др., имеют значительно меньший размер частиц, чем у цемента. В отличие от разбавителей, добавки-уплотнители являются более эффективными, так как позволяют получать плотные и прочные структуры за счет заполнения пустот между частицами цемента и высокой гидратационной активности.

Следует отметить, что минеральные добавки в большинстве случаев применяются в составе комплексных и, наиболее часто, совместно с суперпластификаторами. В этом случае повышается не только плотность и прочность бетона за счет заполнения пустот и проявления гидратационной активности добавок (для активных компонентов), но и значительно возрастает эффективность пластифицирующих добавок.

Основными механизмами повышения прочности наполненных цементных систем являются уплотнение структуры цементных материалов, создание условий для сближения частиц, образование контактов между ними и формирование кристаллических контактных зон на поверхности частиц, повышающих прочность структуры. Контакты, скрепляющие частицы, формируются в пределах поверхностного слоя, образующегося в процессе гидратации на зернах цемента и переноса продуктов гидратации на частицы инертного или гидратационно-активного микронаполнителя.

Поверхность любой частицы минерального наполнителя заряжена мозаично, и адсорбционный слой насыщен дефектами и микрочастицами различной структуры. Возможно, что в подобных случаях параметры кристаллической ячейки частицы микронаполнителя не оказывают значительного влияния на состояние контактной зоны, поскольку в приповерхностном слое любой минеральной частицы присутствуют дефектные кристаллы, отличающиеся от структуры кристалла материнской основы. Именно на таких дефектных структурах кристаллов поверхностного слоя и формируются контакты срастания между частицами.

Формирование поверхностного «усредненного» дефектно-кристаллического слоя на поверхности минеральных частиц и образование на дефектных кристаллах контактов срастания, возможно, является причиной того, что прочность цементных материалов, наполненных равным количеством различных минеральных до-



бавок, имеющих близкие значения параметров удельной поверхности, но различный минералогический состав, повышается примерно в равной степени. В случае, когда минеральные добавки являются гидратационно-активными, прочность оболочки частиц (кристаллической массы поверхностного слоя) может значительно повышаться за счет активации образования гидросиликатов кальция, и если при прочих равных условиях частицы имеют высокую прочность (тонкомолотые высокопрочные горные породы), то прочность наполненных цементных материалов может повышаться на 80–90% и более.

Для определения характера влияния минеральных добавок на кинетику твердения и прочность цементных растворов была выполнена серия экспериментов с использованием цементов различного химико-минералогического состава. В качестве добавок использовались карбонатный шлам химической подготовки воды предприятий энергетики (АДМ) и комплексные ускоряюще-пластифицирующие добавки (УПД) на основе шлама и суперпластификаторов С-3, полипласт СП-1 и др.

С целью оценки эффективности действия минеральных микронаполнителей на кинетику твердения и прочность цементных ма-

Таб. 1. Влияние карбонатного шлама и суперпластификатора С-3 на прочность цементно-песчаных растворов

Состав	Кол-во добавки (% от массы цемента)	Прочность при сжатии	
		через 14 сут.	через 28 сут.
Старооскольский ПЦ-400 Д20 Ц/П=1:2, В/Ц=0,5 без добавки	—	16,2	17
То же с добавкой АДМ	5	23,1 142	28,4 167
То же с добавкой АДМ	10	21,1 130	29,7 175
То же с добавкой АДМ	20	19,6 121	29,9 176
То же с добавкой АДМ	10	21,6	30,8
СП С-3	0,5	133	181
То же с добавкой АДМ	20	18,7	24,3
СП С-3	0,5	115	143

Над чертой — прочность в МПа, под чертой — прочность в % (по сравнению с контрольными образцами); добавка АДМ разработана на основе карбонатного шлама ТЭЦ №1 (г. Пенза)

териалов в качестве добавок применялись также опока и гранитная мука, размолотые до удельной поверхности 4–20 тыс. кв. см/г и их композиции с карбонатным шламом и суперпластификаторами. Исследования проводились на цементно-песчаных растворах нормального твердения.

Анализ кинетики изменения пластической прочности цементно-песчаных растворов с добавками на основе карбонатного шлама показал, что при оптимальных дозировках в пределах 5–10% от массы вяжущего происходит активация формирования начальной структуры цементно-песчаных материалов на стадии кристаллизационного упрочнения.

С целью определения характера влияния добавок на кинетику твердения и прочность цементных материалов с различным содержанием вяжущего была выполнена серия экспериментов на цементно-песчаных растворах с Ц/П отношением, равным 1:2 на рядовых портландцементях ПЦ 400 и цементах повышенных марок.

Установлено, что при дозировках карбонатного шлама в количестве 5, 10, и 20% от массы вяжущего отмечается значительное повышение прочности цементно-песчаных растворов состава 1:2. Так, прочность при сжатии образцов с индивидуальной добавкой шлама в возрасте 28 сут составляет соответственно 67, 75 и 76% по сравнению с контрольным составом (табл. 1).

Добавка суперпластификатора С-3 способствует повышению пластичности смесей и не оказывает негативного влияния на прочность. Однако при повышенной дозировке шлама (20%) отмечается снижение эффективности комплексной добавки (шлам + С-3), и повышение прочности в возрасте 14 и 28 сут составляет только 15 и 43% соответственно (табл. 1). Оптимальным количеством шлама и суперпластификатора в комплексной добавке является соответственно 10% и 0,5% от массы вяжущего. При этом достигается наибольшее повышение прочности цементно-песчаных растворов (до 80%). Следует отметить, что общее количество воды затворения в составах с добавками по отношению к контрольному составу не изменялось.

В наполненных цементных системах твердение и прочность зависят не только от условий формирования и свойств гидратов на поверхности цементных частиц, но и от структуры, энергетического состояния поверхности и дисперсности частиц микронаполнителей, располагающихся в пустотах и полостях структуры и создающих условия для топологического упрочнения и формирования контактов срастания.

При увеличении концентрации тонкодисперсной фазы и сокращения количества воды расстояния между частицами вяжущего и микронаполнителя уменьшаются. Расчетами установлено, что при увеличении количества карбонатного шлама в цементно-песчаном растворе 1:2 до 15–20% средние значения расстояний между частицами цемента и шлама уменьшаются на 1–2 мкм, а расстояния между частицами песка возрастают на 2–3 мкм. Сближение частиц сопровождается уменьшением толщины водной прослойки на их поверхности, и на участках наибольшего сближения частиц создаются условия для образования кристаллизационных контактов между частицами. В наполненных цементных системах структура и прочность таких контактов будет определяться характером поверхности и химического взаимодействия микронаполнителя и вяжущего.

С целью подтверждения гипотезы о влиянии вида и гидравлической активности минеральных добавок на характер изменения прочности наполненных цементных систем была выполнена серия экспериментов по оценке прочностных показателей цементно-песчаных растворов с Ц/П отношением 1:2 с комплексными минеральными добавками. В качестве исследуемых наполнителей были приняты карбонатный шлам химводоподготовки и плотная опока, размолотая до высокого значения показателя удельной поверхности $S_{уд} = 19\,800$ кв. см/г.

Результаты, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что замена части карбонатного шлама на тонкодисперсную опоку в составах 1:2 приводит к значительному увеличению прочности образцов. Для отдельных видов бездобавочных цементов (Вольский

Табл. 2. Влияние карбонатного шлама и плотной опоки на прочность цементно-песчаных растворов

Состав	Кол-во добавки (% от массы цемента)	Прочность при сжатии (МПа)	
		через 14 сут.	через 28 сут.
Вольский ПЦ400 Д0 Ц/П=1:2, В/Ц=0,5 без добавки	—	15,7	16
То же с добавкой АДМ	10	$\frac{18,1}{115}$	$\frac{24,4}{152}$
То же с добавкой АДМ и плотная опока	5 5	$\frac{19}{120}$	$\frac{38,6}{241}$
Пермский М400 Д20 1:2:0,5 без добавки	—	15,9	27,2
То же с добавкой АДМ	10	$\frac{16,7}{105}$	$\frac{29,9}{110}$
То же с добавкой АДМ и плотная опока	5 5	$\frac{21}{131}$	$\frac{32,6}{120}$

ПЦ400 Д0) повышение прочности составов, содержащих 5% карбонатного шлама и 5% опоки, составляет более чем в 2 раза по сравнению с контрольными образцами.

Следует отметить, что лишь для некоторых видов цементов при совместном использовании карбонатного шлама и кремнезем-содержащих минеральных добавок отмечается резкое повышение прочности цементно-песчаных растворов, в то время как для цементно-песчаных растворов, в которых в качестве микронаполнителя использовался только карбонатный шлам, это не характерно. Подобное явление может быть объяснено высокой гидратационной активностью тонкодисперсной опоки, размещающейся между более крупными частицами цемента и песка, в результате чего в поверхностном слое частиц микронаполнителя, содержащего активный кремнезем, при его взаимодействии с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в зонах высокого пересыщения возможно зарождение субмикроразделов гидросиликатов кальция, осаждающихся на поверхности частиц вяжущего и микронаполнителя, сближенных до минимальных расстояний, а также в пустотах между частицами.

Скорость образования и структура формирующихся в цементных системах гидратных фаз во многом зависят от состояния поверхности, на которой они зарождаются, уровня пересыщения среды, температурных условий и многих других факторов. При формировании микроструктуры цементных материалов кристаллизация новых фаз осложняется присутствием огромного количества примесей, гидратированных ионов, аквакомплексов и т. д. Молекулы примесных микрокомпонентов могут встраиваться в решетку преимущественно на периферии кластеров микрокристаллов, куда они поступают непосредственно из среды или из адсорбционного слоя. Примеси, которые отторгаются кристаллом, накапливаются в адсорбционном слое, откуда при определенных условиях они могут уходить в объем среды. Если рост кристалла происходит достаточно быстро (например, кристаллы AFm-фаз), и уход примесей не может быть реализован, то их концентрация вблизи поверхности может возрасти настолько, что в отдельных областях могут сформироваться микрокристаллы примесного вещества. Если подобные микрокристаллы не успевают уйти в объем среды, то они поглощаются кристаллом, после чего кристалл вновь растет из среды, пока концентрация примеси не увеличивается до величины, при которой возможно зарождение инородных микрокристаллов. В результате растущий кристалл имеет слоистую, диссипативную примесную структуру, состоящую из включений примесных микрокристаллов и слоев, свободных от включений.

Очевидно, что в цементной системе, находящейся в вязкопластичном состоянии, на раннем этапе гидратации в условиях среды, насыщенной примесями и включениями, наиболее приспособленными к устойчивому формированию являются слоистые кристаллы AFm-фаз. В их структуре основные октаэдрические слои чередуются с промежуточными слоями, и они могут содержать молекулы воды, катионы металлов и крупные анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и др.

В этих условиях зарождение кристаллов AFm-фаз может происходить не только на поверхности цементных частиц, но и на поверхности зерен микронаполнителя. С большей долей вероятности, микрокристаллы гидроалюминатов кальция будут формироваться на подложке частиц микронаполнителей, структура элементарной кристаллической ячейки которых имеет близкие параметры к структуре AFm-фаз. Этим условиям отвечают микрочастицы кальцита, вводимые в цементные системы в качестве микронаполнителя.

Таким образом, в цементных системах, наполненных тонкодисперсным кальцитом, в стесненных условиях при соприкосновении микрокристаллов AFm-фаз CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по малодефектным плоскостям возможно образование контактов срастания и прорастания. Этому способствует также изменяющаяся толщина слоев гидратов AFm-фаз. Образование подобных сложных микрокристаллов и дальнейшее их эпитаксиальное наращивание на затравках кристаллизации — один из возможных механизмов повышения ранней прочности цементных систем, наполненных тонкодисперсным кальцитом.

С целью определения характера влияния вида минеральных добавок, вводимых в цементно-песчаные растворы совместно с суперпластификатором С-3, на прочность образцов была выполнена серия экспериментов на составах с Ц/П отношением 1:2. В качестве минеральных добавок были приняты карбонатный шлам и гранитная каменная мука, которые имеют близкие значения показателей удельной поверхности. Минеральные добавки вводились в виде водной суспензии с частью воды затвердения. Образцы твердели в нормальных условиях.

Установлено, что применение в составах цементно-песчаных растворов тонкомолотой гранитной каменной муки совместно с суперпластификатором С-3 позволяет в 4–5 раз повышать прочность образцов в ранние сроки твердения и на 50–60% — в возрасте 28 сут (табл. 3). Карбонатные шламы, используемые совместно с С-3, являются менее эффективными.

С целью снижения количества используемой каменной муки, а следовательно и энергозатрат на помол прочных горных пород, наиболее целесообразным с точки зрения получения высоких показателей прочности цементно-песчаных растворов и бетонов средних классов по прочности является совместное применение наполнителей средней прочности (карбонатные породы и техногенные шламы) и высокопрочных наполнителей. Подобные комплексные добавки при использовании в количестве 5–7% от массы цемента (каждая) совместно с суперпластификаторами при незначитель-

ном снижении водосодержания позволяют повышать прочность цементных материалов в 3–4 раза в ранние сроки твердения и на 40–50% — более поздние.

С точки зрения достижения высоких реологических характеристик наполненных цементных систем, лучшим наполнителем является гранитная каменная мука.

Исследованиями изменения диаметров расплава суспензий минеральных добавок и цементов по микровискозиметру Сутгарда установлено, что при дозировке суперпластификаторов С-3 и полипласта СП-1 0,5% от массы сухого порошка наибольшее пластифицирующее действие и увеличение диаметра расплава смеси достигается для гранитной каменной муки (207%). Для суспензий цемента и карбонатного шлама этот показатель возрастает на 115% и 15% соответственно по сравнению с составами без добавки суперпластификатора.

Таким образом, каменная мука, полученная при помоле гранита, позволяет создавать в цементно-песчаных растворах в момент их приготовления и транспортировки лучшие реологические условия по сравнению с чисто цементно-песчаными растворами или их смесями с карбонатным шламом. Цементные системы в момент водозатвердения связывают значительное количество жидкой фазы за счет раннего образования гидратных фаз и особенно метастабильных гидроалюминатов кальция AFm-фаз и гидратов AFt-фаз. В этом случае значительно снижается эффективность суперпластификаторов, и требуется увеличение количества жидкой фазы в смесях, чтобы сохранить требуемые реологические характеристики. В цементных системах с высокой степенью наполнения инертными по отношению к воде минеральными порошками из плотных и прочных горных пород эффективность суперпластификаторов значительно возрастает, что позволяет в большей степени снижать водопотребность смесей, обеспечивая при этом возможность значительного повышения прочности цементно-песчаных растворов.

Тонкодисперсные частицы гидравлически активных минеральных добавок при взаимодействии с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ способствуют образованию на их поверхности и в межчастичном пространстве гелеобразной гидросиликатной массы, уплотняющей структуру на ранних этапах твердения и повышающей прочность на более поздних.

При наполнении цементных материалов минеральными добавками на основе гидратационно-активных плотных и прочных горных пород происходит не только топологическое уплотнение структуры, но и кристаллизационное — за счет сближения частиц, заполнения пустот и полостей и формирования контактов срастания, повышающих прочность твердеющей структуры.

Высокая прочность самих частиц микронаполнителя, пуцциланитическое влияние добавок и возможность высокого водоредуцирования наполненных цементно-минеральных систем создают возможность повышения прочности цементных материалов от 20–30% до 3–4 раз — в зависимости от вида вяжущего, комбинаций, структуры и свойств минеральных добавок.

Наиболее рациональным способом повышения эффективности комплексных органоминеральных модификаторов является применение смеси минеральных компонентов совместно с суперпластификаторами в составе одной комплексной добавки. В этом случае реализуется возможность не только уплотнения структуры и увеличения эффективности разжижителей, но и повышения прочности за счет различных механизмов активации твердения цементных систем: эпитаксиального наращивания гидратов на частицах микронаполнителя как на затравках кристаллизации, а также за счет гидратационной активности кремнеземсодержащих тонкомолотых составляющих.

О. В. ТАРАКАНОВ, д. т. н., профессор,
декан факультета «Управление территориями»,
Е. О. ТАРАКАНОВА, студентка.
ПГУАС

Табл. 3. Влияние минеральных добавок и суперпластификатора С-3 на прочность цементно-песчаных растворов

Состав	Кол-во добавки (% от массы цемента)	Прочность при сжатии		
		через 7 сут	через 14 сут	через 28 сут
Старооскольский ПЦ500 Д0 Ц/П=1:2, В/Ц=0,5 без добавки	—	4	5,6	18
То же с добавкой карбонатного шлама С-3	$\frac{5}{0,5}$	$\frac{10}{250}$	$\frac{4,6}{262}$	$\frac{22,6}{125}$
То же с добавкой карбонатного шлама С-3	$\frac{10}{0,5}$	$\frac{8,5}{212}$	$\frac{12}{214}$	$\frac{23,4}{130}$
То же с добавкой гранитной каменной муки С-3	$\frac{5}{0,5}$	$\frac{14,9}{374}$	$\frac{21,3}{380}$	$\frac{29}{161}$
То же с добавкой гранитной каменной муки С-3	$\frac{10}{0,5}$	$\frac{20,4}{510}$	$\frac{26,2}{467}$	$\frac{27,4}{152}$
То же с добавкой карбонатного шлама гранитной каменной муки С-3	$\frac{5}{5}$ $\frac{5}{0,5}$	$\frac{16,4}{410}$	$\frac{20,2}{360}$	$\frac{25}{139}$

Над чертой — прочность в МПа, под чертой — прочность в % (по сравнению с контрольными образцами)