

САМОУПЛОТНЯЮЩИЙСЯ БЕТОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНОГО СЫРЬЯ И ПОПУТНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

И.Г. Енджиевская¹, Д.С. Шваенко², К.Д. Андриянова³

¹канд.техн.наук, доцент кафедры Строительных материалов и технологий строительства СФУ, icaend@mail.ru, 8-913-183-24-77

²руководитель представительства в федеральном округе (СФО и ДВФО), Dmitriy.Shvaenko@ms-bauchemie.ru, 8-913-527-71-11

³студент СФУ, andriy-ksenya@yandex.ru, 8-983-506-66-51

Аннотация

Предмет исследования: тонкодисперсные минеральные добавки на основе местного сырья и попутных продуктов промышленности для получения самоуплотняющихся бетонов с заданными высокими физико-механическими характеристиками, применение которых будет экономически более оправдано снижением энергоемкости, оценка их взаимодействия с суперпластификаторами.

Цель: анализ минеральных добавок на основе местного сырья и попутных продуктов промышленности в совокупности с суперпластификатором для получения самоуплотняющихся бетонов с высокими физико-механическими характеристиками.

Материалы и методы: растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6490 LV, рентгенофлуоресцентный спектрометр для анализа элементного состава ARL OPTIMA X, кампания «ТермоТехно», Швейцария; газоанализатор Ганк – 4. Исследовались следующие показатели – седиментационный и химический состав минеральных добавок, формовочные свойства бетонной смеси, механические свойства бетона.

Результат: проанализированы минеральные добавки с использованием местного сырья и попутных продуктов промышленности, подобраны оптимальные расходы для оптимального протекания реакции гидратации и формирования более плотной структуры самоуплотняющегося бетона.

Выводы: проведены исследования тонкодисперсных минеральных добавок в совокупности с суперпластификатором в целях получения самоуплотняющихся бетонов с заданными высокими физико-механическими характеристиками.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается стремительное развитие в области производства и применения строительных материалов. Возникают новые технологии и методы возведения зданий. В свою очередь это повышает требования к строительным материалам, в большей степени к бетонам. Бетон - привычный строительный ресурс, позволяющий воплотить в реальность самые грандиозные проекты.

На сегодняшний день существует огромное разнообразие видов бетона, позволяющих добиваться поставленных задач. Стало возможным создавать бетоны требуемой функциональности, управляя свойствами, создавая необходимую структуру материала определенного состава путем технологического воздействия на сырьевые материалы и прогнозировать полученные результаты.

Все это дало новый виток развитию бетонных технологий – создание самоуплотняющегося бетона (СУБ), который создан сравнительно недавно и знаменует собой технологию нового поколения [1].

СУБы характеризуются специфической гранулометрией заполнителей - расход щебня не превышает расход песка, рассев заполнителей, по возможности, приближается к «идеальной» кривой - и обязательным присутствием в смеси комплекса модификаторов, включающего тонкодисперсные минеральные наполнители и увеличенный расход суперпластификатора. Поиск новых минеральных добавок на основе местного сырья и побочных продуктов

промышленности, способных при этом повысить физико-механические характеристики самоуплотняющихся бетонов, является актуальной задачей.

ОБЗОР ЛИТРАТУРЫ

Идея самоуплотняющегося бетона зародилась в Японии в 1990 г, когда профессор Х.Окамураввел в практику новое поколение высокоэффективных добавок на базе полиакрилата и поликарбоксилата для улучшения текучести. Над расширением возможностей СУБ также работали К. Маекава и К. Озава. В результате получили бетон высокой пластичности при низком водоцементном отношении[2].

Дальнейшее развитие изучение СУБв получило в Германии. Свойства самоуплотняющегося бетона изучались в Институте строительных исследований в г. Аахен (Германия) в 2000-2001 гг. под руководством профессора В.Брамесхубера по заказу фирмы "DyckerhoffBetonGmbH", которые создали первые предпосылки для официального распространения этого материала по всей Европе. Исследования показали, что прочность при сжатии такого бетона выше, чем у «вибрируемого бетона». К тому же материал обладал повышенными свойствами по водонепроницаемости. В результате, СУБ был официально рекомендован для создания сооружений с высокими требованиями по водонепроницаемости[3-4].

Более широкому распространению самоуплотняющегося бетона в Европе послужило издание в Берлине Немецким комитетом по железобетону в ноябре 2003 г. нормативного документа, который содержал подробные термины, методы диагностики СУБов, прослеживалась связь с другими стандартами на бетоны [5]. После выхода этого документа самоуплотняющийся бетон был официально разрешён в Европе.

На сегодняшний день его изучение активно продолжается. Разработкой методов определения характеристик смеси занимаются на строительном факультете технического университета в г. Берлине под руководством профессора Б. Хиллемайера и доктора Ж.Бухенау [3].

В настоящее время в России также имеются научные разработки по проектированию составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов [6]. В трудах [7] рассматривались композиционные вяжущие материалы для мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов. Изучался механизм повышения прочности бетона при введении микронаполнителей [8-9].

В направлении расширения сырьевой базы для производства самоуплотняющихся бетонов, работают как европейские, так и российские специалисты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реализация в современном строительстве сложных проектов, современные темпы производства бетонных работ требуют применения специальных бетонов, таких как СУБ, с заданными свойствами, которые не обходятся без комплекса добавок. В работе исследовался комплекс модификаторов, таких как тонкодисперсные минеральные наполнители и суперпластификаторы, в составе самоуплотняющихся бетонов.

Следует отметить, что совокупность большинства полимерных и минеральных добавок формируется эмпирически, поэтому исследование и интегральная оценка механизмов взаимодействия микронаполнителей и гидратных фаз цементных систем в процессе твердения является одной из важнейших задач в развитии бетоноведения. Однозначно охарактеризовать этот механизм невозможно, так как в сложной и многокомпонентной гидратирующей цементной системе, присутствует целый ряд факторов, влияющих на характер и кинетику протекания химических и кристаллизационных процессов.

В настоящее время наиболее распространённой минеральной добавкой, используемой в технологии бетонов с высокими эксплуатационными свойствами, в том числе и самоуплотняющихся, является микрокремнезём. Однако необходимо расширять сырьевую базу минеральных добавок за счет местного сырья и попутных продуктов промышленности, для этого необходимо исследовать другие тонкодисперсные материалы (тонкостью помола, прибли-

женной к цементу), поскольку объем вводимого в состав СУБа тонкодисперсного наполнителя выше, чем в вибрируемых высокопрочных бетонах.

В горнодобывающей и перерабатывающей промышленности сегодня накоплено огромное количество отходов производства природного и техногенного происхождения, содержащих кремнезёмистые, глинозёмистые, карбонатные и другие составляющие, использование которых в технологии бетонов является экономически и экологически целесообразным.

В качестве тонкодисперсных минеральных добавок в исследовании применяли: молотые известняки из вскрышных пород Мазульского месторождения, отходы при пилении жадеита Кашкарарского месторождения, золу Красноярских ТЭЦ в сравнении с нанокристаллизатором Centrilit NСпроизводства МС-Баухеми. Часть из них, наряду с высокой реологической способностью по отношению к суперпластификаторам, возможно будет обладать химической активностью в гидратирующей цементной системе. Для инертных тонкодисперсных добавок оптимальной дозировкой может быть объем, сопоставимый с объемом капиллярных пор и необходимый для заполнения соответствующих пустот, а также уплотнения структуры и обеспечения реологических свойств смеси [10]. Химический состав продуктов, используемых в качестве минеральных добавок приведен в табл. 1

Табл. 1 Химический состав минеральных добавок

| Минеральная добавка | Содержание оксидов, % | | | | | | | | | |
|--|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | п.п.п |
| Молотый известняк Мазульского месторождения | 2,88 | 1,6 | 1,19 | 7,9 | 76,56 | 0,67 | - | - | - | 9,2 |
| Отходы при пилении жадеита Кашкарарского месторождения | 57,6 | 20,3 | 2 | 1,2 | 2,1 | - | 11,7 | - | 0,2 | 4,9 |
| Зола Красноярской ТЭЦ-1 | 68,8 | 6,22 | 3,57 | 3,82 | 15,2 | 0,93 | 0,18 | 0,45 | - | < 0,1 |
| Зола Красноярской ТЭЦ-2 | 35,6 | 8,21 | 8,8 | 3,44 | 28,73 | 3,9 | 0,6 | 0,4 | - | 1,12 |
| Зола Красноярской ТЭЦ-3 | 48,8 | 8,2 | 9,3 | 4,1 | 23,0 | 0,7 | 0,3 | 0,6 | - | 0,7 |
| Примечание: п.п.п. – Потери при прокаливании | | | | | | | | | | |

Исходная горная порода отхода при пилении жадеита Кашкарарского месторождения представлена кристаллами светло-зеленовато-серого цвета крупнозернистой массивной текстурой, гранобластовой структуры. Породообразующие минералы, масс %: жадеит – 95, альбит – 4, анальцит – 1.

В качестве суперпластификатора использовали жидкую пластифицирующую добавку на основе эфиров поликарбоксилатов- МС-Powerflow-7951. Механизм действия системы исследуемых минеральных добавок в комплексе с модификатором на основе эфиров поликарбоксилатов в бетонных смесях основан на увеличении удельной поверхности составляющих компонентов цементного теста и, в связи с этим, объема прочно удерживаемой адсорбционной воды. Это обуславливает получение необходимого количества теста тонкодисперсной фракции, обеспечивающего образование достаточной толщины обмазки на поверхности зерен наполнителя, и соответственно - получение самоуплотняемой смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

«Эффект микронаполнителя» невозможно объяснить только образованием дополнительных центров кристаллизации, поскольку непосредственное их действие заключается в ускорении начальной стадии химического твердения [8-9]. Для этого необходимо оценивать размер частиц минеральной добавки, который должен находиться в одной области с зерном цемента, т.е. обладать удельной поверхностью не менее 3500-4000 см²/г.

Для оценки дисперсности исследуемых продуктов выполнялся седиментационный анализ, результаты которого представлены в табл. 2.

Табл. 2. Дисперсность минеральных добавок

| Название | d _{min} , МКМ | d _n , МКМ | d _{max} , МКМ | S _{уд} , см ² /г |
|---|------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------------|
| Отход при пилении жадеита | 2,15 | 13,49 | 90,71 | 3733 |
| Молотый известняк Мазульского месторождения | 7,20 | 25,95 | 174,38 | 1651 |
| Зола Красноярской ТЭЦ-1 | 8,00 | 28,42 | 193,81 | 1835 |
| Зола Красноярской ТЭЦ-2 | 1,98 | 12,41 | 83,44 | 3434 |
| Зола Красноярской ТЭЦ-3 | 11,45 | 41,26 | 277,25 | 2625 |

Результаты исследования свидетельствуют о том, что продукты, используемые в качестве минеральных добавок, являются полидисперсными и размеры частиц некоторых продуктов соответствуют цементным, у других превышают. Таким образом, удельной поверхностью исследуемых добавок дает возможность применения их в самоуплотняющихся бетонах, с положительным влиянием на распределение частиц вяжущих материалов в микроструктуре формируемого искусственного камня и на реологические свойства СУБа. Необходимо отметить, что молотый известняк, не смотря на наименьшую удельную поверхность, обладал повышенной водопотребностью. Дисперсность отхода при пилении жадеита позволяет применять его без дополнительной технологической обработки, что является энергосберегающим ресурсом.

Кроме того, наблюдались значительные колебания в химическом составе и строении зол, что обуславливает необходимость использования специальных технологических приемов в целях стабилизации. Микроструктура поверхности образцов Красноярской золы ТЭЦ-2 приведена на рис. 1.

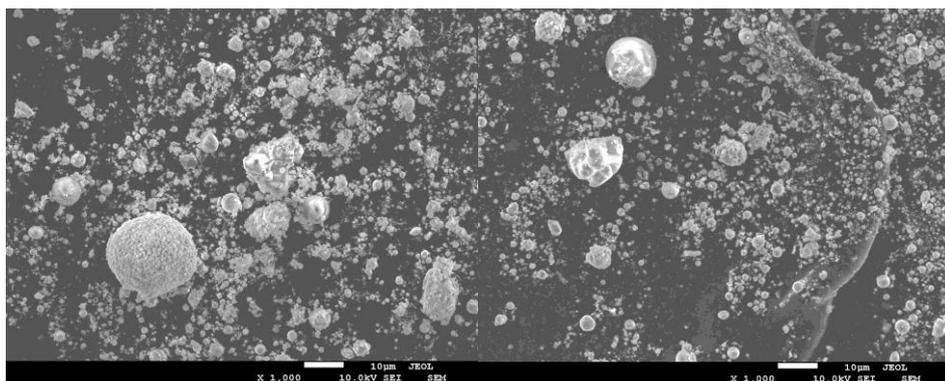


Рис. 1. Микроструктура поверхности образцов золы

На первом этапе оценивали качество цементного теста, водоцементное отношение и оптимальный расход пластификатора. Расчет водопотребности производился путем линейной регрессии и экстраполирования.

На втором этапе определялись свойства самоуплотняющейся бетонной смеси. В раствор добавляли ограниченное количество крупного заполнителя и рассчитали окончательные составы - тонкодисперсную композицию (цемент + наполнитель), крупный заполнитель, воду и песок. Из большого количества исследованных составов выделили наиболее удовлетво-

рительные по физико-механическим характеристикам, и далее они приведены как основные лабораторные.

Состав с молотым известняком отбраковали по причине того, что при введении суперпластификатора наблюдалось обильное газовыделение и расслоение самоуплотняющейся бетонной смеси (рис. 2)



Рис.2. Самоуплотняющаяся бетонная смесь с использованием молотого известняка

Выделяющиеся газы были собраны и выполнен их предварительный анализ, который показал возможность присутствия аммиачной формы нитрата кальция $\text{Ca}_5\text{NH}_4(\text{NO}_3)_{11}$ ($0,01 \text{ мл/дм}^3$) и гидроксида аммония NH_4OH ($0,3 \text{ мл/дм}^3$). Этот эффект требует дополнительного изучения, однако необходимо учитывать, что если в состав бетонов совокупно будут входить известняк и пластифицирующая добавка, следует учитывать объем смеси, с увеличением которого концентрация вышеуказанных газов будет пропорционально возрастать, а после затвердевания условия повышенной влажности в помещении будут провоцировать каталитическое выделение и разложение данных веществ.

Для определения физико-механических характеристик бетонов изготавливались образцы кубы с ребром 10 см, равным расходом цемента и разными продуктами в качестве тонкодисперсных минеральных наполнителей. В процессе лабораторных замесов составы корректировались для обеспечения стабильности СУБ. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Табл. 3. Свойства самоуплотняющегося бетона

| Показатель | | Составы самоуплотняющегося бетона на основе | | |
|--|--------|---|----------------------------|-------------------------|
| | | Centrilit NC | отхода при пилении жадеита | золы Красноярской ТЭЦ-2 |
| | | 1 | 2 | 3 |
| Расход минеральной добавки, кг/м^3 | | 53 | 136 | 136 |
| В/Ц | | 0,31 | 0,27 | 0,28 |
| Плотность бетона, кг/м^3 | | 2560 | 2526 | 2504 |
| Прочность образцов, МПа (%), на | 3 сут | 57,4 (81,5) | 65,4 (92,9) | 68,4 (97,2) |
| | 28 сут | 81,5 (117,2) | 89,3 (126,8) | 72,7 (103) |
| Примечание: проценты приведены от требуемой прочности для класса В55 | | | | |

Составы с минеральными добавками Centrilit NC и отходом при пилении жадеита обеспечивают получение класса прочности при сжатии В55, однако для получения оптимальной прочности расход Centrilit NC составил 53 кг/м^3 , что в 2,5 раз ниже отхода при пилении жадеита. Это объясняется высокой дисперсностью и активностью нанокристаллизатора, что в свою очередь характеризуется повышенным водоцементным отношением.

Расход золы и отхода при пилении жадеита одинаковы, однако прочность на 28 сутки выше у 2 состава, возможно, это объясняется пониженным водоцементным отношением из-за повышенной пористой фазы золы.

Все высоко функциональные бетоны нуждаются в особых режимах ухода, отсутствие которого приводит к снижению прочности в различные сроки твердения. Оставленные без ухода на несколько дней бетонные образцы показали снижение прочности бетона на два класса в возрасте 28 суток.

Так как бетонные смеси СУБов имеют низкое водоцементное отношение - менее 0,4, то снижение прочности, вероятно, объясняется аутогенной усадкой, возникающей из-за так называемого «самовысыхания» бетона, так как цемент продолжает потреблять воду для гидратации из пор.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования ряда тонкодисперсных минеральных добавок в совокупности с суперпластификатором при производстве самоуплотняющихся бетонов с заданными высокими физико-механическими характеристиками. Наиболее высокие физико-механические характеристики были достигнуты в образцах СУБ с использованием отхода при пилении жадеита, прочность которых не уступает бетонам с применением нанокристаллизатора. Доказана возможность применения отхода камнепиления жадеита в качестве минеральной добавки без дополнительной технологической доводки. Сидиментационный анализ показал, что его удельная поверхность, как и золы ТЭЦ 2 сопоставима дисперсностью цемента. Применение их в качестве минеральных добавок позволяет получить цементную матрицу высокой плотности и повышает прочность в возрасте 28 суток. Подобраны оптимальные расходы исследованных минеральных наполнителей для оптимального протекания реакции гидратации и формирования более плотной структуры бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е.В. Сахошко, Н.М. Зайченко.* Самоуплотняющийся бетон в современном монолитном домостроении // Журнал «Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури». 2009. Вып 1. С. 111-116.
2. *Okamura H., Ouchi M.* Self-Compacting Concrete // *Advanced Concrete Technology*. 2003. Вып. 1. С. 5-15.
3. *Hillemeier, B.; Buchenau, G.; Herr, R.; Huttl, R.; Kluendorf, St.; Schubert, K.* Spezialbetone, Betonkalender // *Ernst & Sohn*. 2006. Вып 1. С. 534-549.
4. *Bramshuber, W.; Kruger, Th.; Uebachs, St.* Selbstverdichtender Beton im Transportbetonwerk // *Немцкий журнал «Beton»*. 2001. Вып. 10. С. 546-550.
5. Европейский нормативный документ по самоуплотняющемуся бетону «DAfStb-Richtlinie Selbstverdichtender Beton» (SVB-Richtlinie). Ausgabe November 2003.
6. *Г.В. Несветаев, Г.С. Кардунян* // Журнал «бетон и железобетон». 2012. Вып. 6
7. *А.К. Дятлов, А.И. Харченко, М.И. Баженов, И.Я. Харченко* // Журнал «Технологии бетонов». 2013. Вып. 3. С. 40-43.
8. *В.К. Власов.* Механизм повышения прочности бетона при введении микронаполнителя // Журнал «Бетон и железобетон». 1988. Вып. 10. С. 9-11.
9. *В.К. Власов.* Закономерности оптимизации состава бетона с дисперсными минеральными добавками // Журнал «Бетон и железобетон». 1993. Вып. 4. С. 10-12.
10. *Larbi J.A., Bijen J.M.* The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems // «Cem. and Concr». 1990. Вып. 4. С. 506-516.