

Влияние комплексной модификации на цементные композиции

Ирина Геннадьевна Енджиевская¹, Одинцов Кирилл Викторович², и Чехлов Максим Константинович³

¹Сибирский федеральный университет, Инженерно-строительный институт, 660041, Красноярск, Свободный пр., 79, Россия

²Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, 660041, Красноярск, Свободный пр., 79, Россия

³Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, 660041, Красноярск, Свободный пр., 79, Россия

Абстракт. В статье рассматриваются вопросы модификации цементных композиций комплексом модификаторов, включающим суперпластификаторы и тонкодисперсные минеральные наполнители (микронаполнители) на основе местного сырья и побочных продуктов промышленности, способных при этом повысить физико-механические характеристики цементных бетонов и растворов. Отображена целесообразность совместного применения тонкодисперсных наполнителей и суперпластификаторов для получения материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Исследования, описанные в статье, направлены на расширение сырьевой базы минеральных добавок в комплексе с суперпластификаторами и изучение их поведения в цементной системе. В качестве тонкодисперсных минеральных добавок в работе применяли: молотые известняки из вскрышных пород Мазульского месторождения, отходы при пилении жадеита Кашкарского месторождения, пылевидную фракцию отходов при дроблении гравия Березовского месторождения и Новосибирский микрокремнезем. Показано, что введение в состав цементной композиции отхода при пилении жадеита, наравне с микрокремнеземом, приводит к повышению прочности при изгибе и сжатии в возрасте 28 суток. В процессе изготовления бетонной и растворной смеси с добавкой известняковой муки визуально отмечалось повышенное газовыделение. Выявлено взаимодействие тонкодисперсной известняковой муки с добавками пластифицирующего действия с наблюдаемым выделением сложных газов, таких как гидроксид аммония, нитрат аммония и др.

Ключевые слова: тонкодисперсные минеральные добавки, цементные композиции, отходы при пилении жадеита, известняковая мука, пластифицирующие добавки.

В связи с постоянным развитием строительных технологий и новых методов возведения зданий, а также высокими требованиями к бетонам, растворам, сухим строительным смесям и другим цементным композициям возникает необходимость в разработке составов, удовлетворяющих техническим требованиям и экономической эффективности. Стратегия разработки модифицированных цементных композиций с высокими технологическими, эксплуатационными свойствами и гарантированными показателями качества, соответствует последним постановлениям Правительства РФ, Министерства строительства и ЖКХ РФ по разработке композиционных материалов. Создание бетонов и растворов с заданной функциональностью безремонтного срока службы 50 и более лет в специфических условиях Сибири и Дальнего Востока является важной проблемой современного строительства. Такие композиции не могут обходиться без комплекса модификаторов, включающего тонкодисперсные минеральные наполнители (микронаполнители) и суперпластификаторы. Поиск новых минеральных добавок на основе местного сырья и побочных продуктов промышленности, способных при этом повысить физико-механические характеристики цементных материалов, является актуальной задачей.

В настоящее время в России имеется значительное количество научных разработок в части использования попутных продуктов производства для повышения качества строительных материалов. В направлении расширения сырьевой базы для производства бетонов, растворов, сухих строительных смесей, работают Баженов Ю.М., Мороз М. Н., Калашников В. И., Ерофеева И. В., Иохан Ш.Н. [1, 2, 3]. В трудах [4-8] оценивалось химическое взаимодействие добавок модификаторов в цементной системе, их пластифицирующее и структурирующее влияние на прочностные и эксплуатационные свойства. Так же рассматривался ресурсосберегающий эффект от применения модифицирующих добавок [9] и вопросы повышения качества бетонов [17].

Вопросами комплексной модификации цементных композиций и применения с этой целью побочных продуктов промышленного производства, посвящен ряд научных разработок [10-13]. Наиболее известен опыт применения микрокремнезема в технологии изготовления бетонов [14].

В трудах [18, 19] рассматривались композиционные вяжущие материалы для мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов. Изучался механизм повышения прочности бетона при введении микронаполнителей [20].

Повышением качества цементных композитов с использованием попутного сырья и отходов промышленности занимались такие зарубежные ученые как Jeknavorian A., Roberts L., Jardine L., Souquir Z. [15, 16]. Обзор зарубежного опыта показывает, что применение суперпластификаторов находит все более широкое применение в повышении качества строительных материалов [15, 16].

В связи с вышеизложенным, актуальной задачей современной бетонной стратегии является расширение сырьевой базы тонкодисперсных минеральных добавок - наполнителей в комплексе с суперпластификаторами и изучение их поведения в цементной системе.

Цель работы: исследование системы тонкодисперсных минеральных добавок на основе местного сырья и попутных продуктов промышленности в комплексе с суперпластификаторами при производстве цементных композиций с заданными высокими физико-механическими характеристиками, и их влияние на компоненты цементной системы в таких материалах как бетоны и растворы.

Реализация в современном строительстве сложных проектов требует разработки составов, которые не обходятся без химических добавок. В работе использовался комплекс модификаторов, таких как тонкодисперсные минеральные наполнители и суперпластификаторы. Следует отметить, что состав большинства комплексных органоминеральных добавок формируется эмпирически, без учёта особенностей кристаллических решеток тонкодисперсных минеральных наполнителей, химического строения молекул модификаторов и характера их поведения в гидратирующейся цементной системе. Одной из важнейших задач теории строительного материаловедения является исследование механизмов взаимодействия микронаполнителей и гидратных фаз цементных систем в процессе твердения. Однозначно охарактеризовать этот механизм не возможно, так как в сложной и многокомпонентной гидратирующейся 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, является микрокремнезём, также применяют другие тонкодисперсные материалы (тонкостью помола приближенной к цементу).

В горнодобывающей и перерабатывающей промышленности сегодня накоплено огромное количество отходов производства природного и техногенного происхождения, содержащих кремнезёмистые, карбонатные и другие составляющие, использование которых в технологии бетонов, растворов и сухих строительных смесей является экономически и экологически целесообразным. Наиболее эффективными являются минеральные наполнители, такие как тонкодисперсная каменная мука, которые, наряду с высокой реологической способностью по отношению к суперпластификаторам, возможно будут обладать химической активностью в гидратирующейся цементной системе.

В качестве тонкодисперсных минеральных добавок в исследованиях применяли: молотые известняки из вскрышных пород Мазульского месторождения, отходы при пилении жадеита Кашкарацкого месторождения, пылевидную фракцию отходов при дроблении гравия Березовского месторождения и Новосибирский микрокремнезём.

В таблице 1 показан химический состав минеральных добавок.

Таблица 1 – химический состав минеральных наполнителей

Вид наполнителя	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
Известняковая мука Мазульского месторождения	2,88	1,6	1,19	7,9	76,56	0,67	-	-	-	9,2
Пылевидная фракция отходов при дроблении гравия Березовского месторождения	74	10	3,5	2,2	3	0,3	2	1	0,1	3,9
Отходы при пилении жадеита Кашкарацкого месторождения	57,6	20,3	2	1,2	2,1	-	11,7	-	0,2	4,9
Новосибирский микрокремнезём	90-92	0,7	0,7	1	0,8	0,3	0,6	1,2	-	2,7

По данным РФА известняковая мука, полученная из вскрышных пород Мазульского известнякового рудника, представлена в основном кальцитом (CaCO₃, d=3,86; 3,03; 1,912 Å, JCPDS, 47-1743). В подчиненных количествах (до 10% от основной фазы) присутствуют доломит (CaMg(CO₃)₂, d=2,89; 2,20; 2,01 Å, JCPDS, 36-

426), каолин ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $d=7,19; 3,59; 1,47 \text{ \AA}$, JCPDS, 6-201) и кварц (SiO_2 , $d=4,26; 3,34; 1,818 \text{ \AA}$, JCPDS, 5-490). Возможно, наличие небольших количеств гриналита ($\text{Fe}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, JCPDS, 39-337) и клинохлора ($(\text{Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, JCPDS, 16-351).

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

Данные минералогического анализа подтверждаются рентгенофазовым, представленным на рисунке 1.

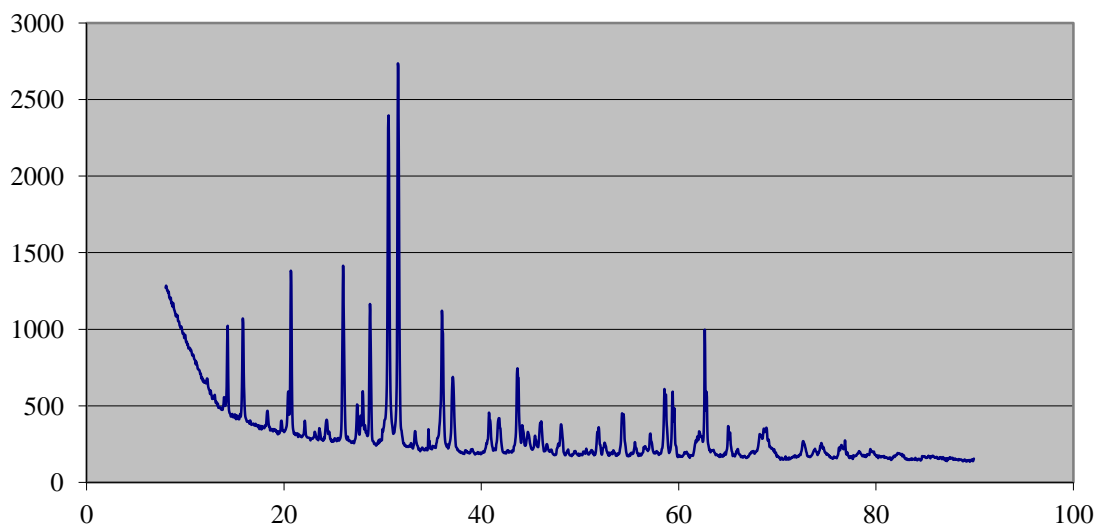


Рисунок 1 – Дифрактограмма отхода при пилении жадеита Кашкарского месторождения

В работе выполняли подбор составов растворов и бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками, которые могут использоваться при строительстве в специфических районах Сибири и Дальнего Востока. Исследования проводили с использованием Красноярского портландцемента ЦЕМ I 42,5Н. Химико-минералогический состав и свойства Красноярского цемента приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Химический состав цемента

Химический состав, %						
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	RO_2	SO_3
19,8	4,97	3,99	62,9	2,1	0,52	2,7

Таблица 3 – Минералогический состав цемента

Минералогический состав, % по массе						
C3S	C2S	C3A	C4AF	MgO	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaOсв.
62	10	6,4	12,1	-	3-5	1-1,2

В качестве мелкого заполнителя в работе использовали кварцевый песок месторождения Песчанка с модулем крупности $M_k=2,31$, обогащенный отсевами дробления, мытый с показателем содержания пылевидных и глинистых частиц менее 1%.

Для изготовления бетона применяли базальтовый щебень фракций 5-10 и 10-20 мм.

В лабораторных условиях изготавливались образцы раствора - балочки, размером 4x4x16 см и кубы с ребром 7,07 см - с использованием различных тонкодисперсных наполнителей с целью сравнения физико-механических характеристик.

Для изготовления растворов на основе сухих строительных смесей использовали комплекс добавок: пластифицирующих на основе поликарбоксилатных эфиров PCE (суперпластификатор Melflux 5581 F) и микронаполнителей - известняковую муку и отход при пилении жадеита. Многочисленными экспериментами определен оптимальный расход наполнителей: содержание тонкомолотого известняка – 35-37%, тонкодисперсного жадеита – 33-37%. Образцы испытывались в возрасте 3 и 28 суток. Результаты испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические характеристики строительных смесей

Вид наполнителя	Расход добавки микро наполнителя, %	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте		Прочность при изгибе, МПа, в возрасте		Плотность раствора, кг/м ³
		3 суток	28 суток	3 суток	28 суток	
Контрольный без наполнителя	0	24,5	30,4	4,92	5,98	2050
Известняковая мука Мазульского месторождения	37	32,3	35,6	6,15	6,65	2080
Отходы при пилении жадеита Кашкарарского месторождения	37	33,8	41,8	8,17	8,07	2110

Как видно из таблицы 4, введение в состав отхода при пилении жадеита приводит к повышению прочности при сжатии в возрасте 28 суток на 27% и прочности при изгибе на 26%, а для известняковой муки прочность при сжатии увеличивается на 14%, прочность при изгибе на 10% по сравнению с контрольным составом. При более высокой степени наполнения растворов известняковой мукой и отходами пиления жадеита (40-50%), наблюдалось падение прочности. В процессе изготовления растворной смеси с известняковой мукой визуально отмечалось повышенное газовыделение.

Повышение физико-механических характеристик растворов на основе сухих строительных смесей связано с тем, что минеральные добавки, не вступающие в реакции гидратации, способствуют формированию устойчивой реологической матрицы цементных систем и улучшению их технологических свойств. Вследствие большой эффективности суперпластификатора по отношению к минеральным тонкодисперсным наполнителям, они позволяют значительно снижать количество воды в наполненных системах и получать высокую плотность и прочность.

Для определения физико-механических характеристик бетонов изготавливались образцы кубы с ребром 10 см. Во всех бетонных смесях использовали жидкую пластифицирующую добавку на основе эфиров поликарбоксилатов (MC-Powerflow-7951). Механизм действия системы исследуемых комплексных модификаторов 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 заполнителя, и соответственно - получение заданной удобоукладываемости смеси. Результаты исследований бетонов с различными тонкодисперсными минеральными наполнителями в системе приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-механические характеристики бетона

Вид наполнителя	В/Ц	Количество наполнителя, %	Прочность бетона, МПа в возрасте			Плотность, кг/м ³
			3 сутки	7 сутки	28 сутки	
Контрольный без наполнителя	0,40	-	22,7	28,5	35,5	2390
Пылевидная фракция отходов при дроблении гравия	0,37	6-7	23,3	28,8	37,3	2410
Новосибирский микрокремнезем	0,38	6	23,7	40	48,3	2420
Известняковая мука Мазульского месторождения	0,39	6-7	23,2	29,0	36,9	2410
Отходы при пилении жадеита Кашкарарского месторождения	0,37	6-7	25,1	38,3	48,0	2450

Анализ результатов таблицы 5 показал, что введение в состав бетона отхода при пилении жадеита и микрокремнезема приводит к повышению прочности при сжатии в возрасте 28 суток на 26 % по сравнению с контрольным составом. Применение указанных тонкодисперсных наполнителей позволяет получить цементную матрицу высокой плотности, способствует гидратации клинкерных минералов, может в значительной степени изменить зарядовое состояние цементных частиц, преобразуя тем самым не только реологическое состояние системы, но также характер и скорость гидратационных процессов, что приводит к формированию в цементном камне стабильных, высокопрочных структур. Использование пылевидной фракции отходов при дроблении гравия Березовского месторождения приводит к снижению расхода цементного вяжущего в системе, как и для других наполнителей, однако не значительно увеличивается прочность. В составе с известняковой мукой, механизм действия микронаполнителя - структурообразующее влияние поверхности частиц как подложки для ориентированной кристаллизации новообразований. В процессе изготовления бетонной смеси с этим наполнителем, также визуально отмечалось повышенное газовыделение.

Чтобы проанализировать влияние пластифицирующих добавок на известняковую муку, модификаторы на основе нафталин сульфонатов (Полипласт СП-1), эфиров поликарбоксилатов (МС-Powerflow-7951) и лигносульфоната технического (Centrament N10) добавляли к навеске известняка (рисунок 2).



Рисунок 2 – Газовыделение смеси известняковой муки с пластифицирующими добавками
а – Полипласт СП-1; б – МС-Powerflow-7951; в – Centrament N10

На фотографиях визуально наблюдается процесс газовыделения при введении в известняк пластифицирующих добавок всех видов.

Выделяющиеся газы были собраны и исследованы в газоанализаторе. Предварительные результаты показали наличие следующих газов:

- в пробах с добавками на основе лигносульфоната технического и нафталин сульфонатов были выявлены: NH_4OH - гидроксид аммония ($0,3 \text{ мл/дм}^3$); NH_4NO_3 - нитрат аммония ($0,005 \text{ мл/дм}^3$); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - карбамид ($0,01 \text{ мл/дм}^3$);

- в пробе с эфирами поликарбоксилата были найдены: $\text{Ca}_5\text{NH}_4(\text{NO}_3)_{11}$ - аммиачная форма нитрата кальция ($0,01 \text{ мл/дм}^3$); NH_4OH - гидроксид аммония ($0,3 \text{ мл/дм}^3$).

Планируются дальнейшие исследования по поиску решения проблемы нейтрализации этих газов при наличии известняка в цементной системе.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Проведены исследования ряда тонкодисперсных минеральных добавок на основе местного сырья и попутных продуктов промышленности в комплексе с суперпластификаторами при производстве цементных композиций с заданными высокими физико-механическими характеристиками. Наиболее высокие прочностные показатели достигнуты в композициях с использованием жадеита и микрокремнезема.

- Оценивалось влияние добавок на компоненты цементной системы в таких материалах как бетоны и растворы. Выявлено взаимодействие известняковой муки с добавками пластифицирующего действия с наблюдаемым газовыделением. Предварительный анализ выделяющихся газов показал наличие: NH_4OH - гидроксида аммония ($0,3 \text{ мл/дм}^3$); NH_4NO_3 - нитрата аммония ($0,005 \text{ мл/дм}^3$); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - карбамида ($0,01 \text{ мл/дм}^3$) при введении добавок на основе лигносульфоната технического и нафталин сульфонатов, и $\text{Ca}_5\text{NH}_4(\text{NO}_3)_{11}$ - аммиачной формы нитрата кальция ($0,01 \text{ мл/дм}^3$); NH_4OH - гидроксида аммония ($0,3 \text{ мл/дм}^3$) – при использовании добавок эфиров поликарбоксилатов:

- Подобный эффект возможен в цементных системах, где в вяжущем присутствует минеральная добавка известняковой муки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ю.М. Баженов, Технология бетона, **5**, 468 (2002)
- 2 М. Н. Мороз, В. И. Калашников, И. В. Ерофеева, Эффективные бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности, **6**, 189-191 (2015)
- 3 Ш.Н. Иохан, Долговечность бетона / Ш.Н. Иохан, В.Г Вихт // Киев, Оранта. – 2004. - С. 211.

- 4 О.Л. Дворкин, Эффективность химических добавок в бетонах, **4**, 23-25 (2003)
- 5 В.Г. Батраков, Модифицированные бетоны. Теория и практика, **1**, 768 (1998)
- 6 В.Г. Батраков, С.С. Шейнфельд, Е.С. Силина, Модифицированные бетоны в практике современного строительства, **9**, 23-25 (2002)
- 7 Н.А. Шаповалов, В.А. Ломаченко, А.А. Слюсарь, М.М. Косухин, С.М. Шеметова, Суперпластификаторы для бетонов, 29-31, (2001)
- 8 З.А. Камалова, Р.З. Рахимов, Е.Ю. Ермилова, О.В. Стоянов, Вестник Казанского технологического университета, **8** (2013)
- 9 В.Г. Батраков, М.Ш. Файнер, Бетон и железобетон, **3**, 3-5 (1991)
- 10 С.А. Высоцкий, Бетон и железобетон, **2**, 7-10 (1994)
- 11 В.К. Власов, Бетон и железобетон, **10**, 9-11 (1998)
- 12 С.А. Дергунова, В.Н. Рубцова, Известия высших учебных заведений. Строительство, **11-12**, 34-41, (2005)
- 13 Г.В. Несветаев, Г.С. Кардумян, Л.А. Хомич, А.М. Блюгоз, Новые технологии, **4** (2012).
- 14 М.С. Дубенский, А.А. Каргин, Химическая технология, 1-2 (2016)
- 15 A. Jeknavorian, L. Roberts, L. Jardine. et al/ Condensed Polyacrylic Acid-Aminated Polyether Polymers as Super-plasticizers for Concrete. // Proceeding Fifth CAN-MET/ACI Int. Conference. Rome, Italy, 1997, SP 173-4.
- 16 C. Giraudeau, J. d'Espinose de Lacaillerie – B., Souquir Z. et al. Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems. J. Am. Cer. Soc., 2009. V. 92, # 11, pp. 471-2488.
- 17 V.R. Falikman, et al, New High Performance Polycarboxylate Superplasticizers based on Derivative Copolymers of Maleinic Acid, 6th International Congress "GLOBAL CONSTRUCTION", Advances in Admixture Technology, Dundee, 2005, p.p. 41-46.
- 18 А.К. Дятлов, А.И. Харченко, М.И. Баженов, И.Я. Харченко, Технология бетонов, 3, 40-43, (2013)
- 19 А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников, Минеральные вяжущие вещества, 2-е изд., перераб. М.: Стройиздат, 1973. – 480 с
- 20 И.М. Красный, Бетон и железобетон, **5**, 10-11 (1987)
- 21 Г.Г. Дубровина, Ю.А. Гончаров, А.Г. Губская, Д.В. Назаров, Цементные сухие строительные смеси. Инновации в производстве и применении // Минск: Ковчег, 2015. – 248 с.