

МИКРОНАПОЛНИТЕЛИ КАК СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЙ КОМПОНЕНТ ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЕТОНОВ

Беличенко Е.А., к.т.н., н.с., Толмачев С.Н., д.т.н., доц.

*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,
Украина*

К современным высокофункциональным, высокопрочным, специальным бетонам предъявляются высокие требования для эксплуатационных характеристик и долговечности. Долговечность и эксплуатационные характеристики специальных бетонов, таких как дорожные и аэродромные цементные бетоны, зависят от свойств и характера их структуры. В цементных бетонах В.И. Бабушкин, В.Н. Выровой, И.М. Грушко, И.А. Рыбьев, В.И. Соломатов и др., выделили несколько основных уровней структуры: макро-, мезо-, микро- и субмикроструктуру. Обеспечить высокое качество структуры на всех ее уровнях возможно путем управления процессами структурообразования, особенно на начальном этапе.

Для улучшения свойств бетона и направленного структурообразования применяют различные виды активационных воздействий, например, химические, физические, физико-химические и механические.

Активационные воздействия можно разделить на три группы:

- активация отдельных компонентов бетонной смеси (цемента, песка, щебня, воды затворения);
- активация различных уровней структуры (субмикро-, микро-, мезо- и макро-) бетонной смеси и бетона;
- активация непосредственно уплотненного бетона.

Эффективность каждого отдельного разработанного метода воздействия доказана многочисленными исследованиями и подтверждена на практике. Однако, конечная цель активации – получение бетонов с заранее заданными свойствами путем направленного структурообразования достигнута не была. Практически отсутствуют исследования, в которых были бы показаны сравнительные данные, позволяющие судить об эффективности комплекса методов активации, включающего, например, все виды воздействий или все способы активации. Отсутствуют данные также о результатах комплекса одновременных воздействии нескольких вариантов активации.

Для получения материалов с заданными высокими свойствами О.П. Мчедлов-Петросян предложил «принцип соответствия» или «принцип когерентности» [1], который говорит о том, что активацию необходимо прикладывать в нужное время для определенного уровня структуры с воздействием необходимой величины. В основе принципа лежат фундаментальные законы физико-химической механики, физической химии и ее раздела – коллоидной химии. Практическим приложением принципа является принцип оптимальной дисперсности, позволяющий уменьшить неоднородность материала и повысить его прочность. Теория образования и развития дисперсных структур хорошо описана в работах П.А. Ребиндера и его учеников [2]. В первую очередь это относится к цементу и далее микроструктуре цементного бетона, т.е. твердеющему или затвердевшему цементному тесту.

Развитие этих положений для цементного бетона нашло отражение в исследованиях известных ученых, в том числе: И.Н. Ахвердова, Ю.М. Баженова, В.Г. Батракова, Л.И. Дворкина, В.М. Москвина, А.Н. Плугина, Р.Ф. Руновой, А.Е. Шейкина, Л.Г. Шпыновой, А.В. Ушерова-Маршака и их последователей. Однако, в этих работах были рассмотрены отдельные виды активационных воздействий, касающиеся в первую очередь мезо- и макроструктуры бетона. Теория направленного структурообразования на уровне микроструктуры и частично субмикроструктуры получила развитие в исследованиях школы А.Н. Плугина [3]. В них показано, что характер формируемой микроструктуры бетона определяет его свойства.

Рассматривая вопрос более широко, можно отметить, что все уровни структуры бетона подчинены друг другу, т.е. более грубые и менее однородные структурные уровни подчинены более дисперсным и упорядоченным. В этом случае для формирования структуры бетона в целом необходимо применить «принцип соответствия» на каждом уровне структуры начиная с субмикроуровня. Если в каждом случае выбрать соответствующее активационное воздействие, определив при этом, не оказывает ли оно отрицательное влияние на следующий структурный уровень, то можно создать бетон, отличающийся высокой долговечностью и обладающий заранее заданными свойствами.

Применение химических и минеральных добавок, которые вводятся в бетонную смесь через жидкую фазу, также относится к активационным приемам. Эффект действия добавок во многом определяется их составом, а так же видом вяжущего. На протяжении многих десятилетий в технологии тяжелых цементных бетонов для повышения их эксплуатационных характеристик в качестве модификаторов структуры применяются минеральные добавки – тонкоизмельченные микрона-

полнители. Исследованиями по применению микронаполнителей занимались такие ученые как Г.И. Бердов, В.Н. Выровой, Л.Й. Дворкин, О.Л. Дворкин, В.С. Дорофеев, А.Г. Ольгинский, В.И. Соломатов, Е.Д. Щукин и их ученики.

Минеральные добавки или микронаполнители представляют собой тонкоизмельченные материалы, добавляемые в бетонную смесь в относительно больших количествах – от 1 до 80 % массы цемента [4]. Минеральные добавки получают из природного или техногенного сырья. Они отличаются от химических добавок-модификаторов тем, что не растворяются в воде, а представляют собой, по определению В.В. Трояна [5], тонкодисперсную составляющую твердой фазы бетона.

По ДСТУ Б В.2.7-128 [6] минеральные добавки, входящие в вещественный состав цемента как основные или дополнительные компоненты разделяют на активные минеральные добавки и добавки-наполнители.

Активные минеральные добавки в тонкоизмельченном виде обладают гидравлическими или пуццолановыми свойствами и их делят на две основные группы:

- природные (осадочного или вулканического происхождения);
- техногенные (отходы и побочные продукты промышленных производств).

Природные активные минеральные добавки: осадочного происхождения (диатомит, трепел, опока, глиеж); вулканического происхождения (вулканический пепел, туф, цеолит, трасс, пемза, базальт, вулканический шлак). Техногенные активные минеральные добавки: золы уноса; золошлаковые отходы теплоэлектростанций; золошлаковые смеси; топливный шлак; микрокремнезем; обожженная глина; выжженный сланец; отработанные формовочные смеси.

Добавки-наполнители к цементу не влияют существенно на процессы гидратации цемента, однако улучшают его гранулометрический состав или структуру цементного камня. Они могут быть инертными или иметь слабые гидравлические или пуццолановые свойства. Добавки-наполнители в зависимости от их химического состава разделяют на кремнеземные, карбонатные и другие, не относящиеся к кремнеземным или карбонатным добавкам-наполнителям.

Следует отметить, что бетоны, содержащие в своем составе микронаполнители более эффективны по сравнению с бетонами без них. Наиболее эффективно применение микронаполнителей в современных высокофункциональных бетонах.

Н.В. Михаэлис с соавторами показали [7], что эффективным применением минеральных добавок для экономии цемента является введение их в бетон с оптимальной дисперсностью на $120 - 190 \text{ м}^2/\text{кг}$ превышающей дисперсность цемента и с учетом объема межзерновых пустот в цементе. Авторы считают, что частицы минеральных добавок располагаются в межзерновых пустотах частиц цемента, уплотняя и упрочняя при этом цементный камень. В исследованиях применяли золу-уноса и перлит, которые вводились в бетон взамен 10, 15, 20 и 25 % цемента в эквивалентном количестве, и с учетом объема межзерновых пустот. Было установлено, что применение добавок с учетом межзерновых пустот цемента не увеличивает водопотребность бетонной смеси; повышает прочность бетона на 10 – 30 % по сравнению с контрольным составом, снижает интегральную пористость и повышает однородность пор по размерам.

Таким образом, авторами показано, что применение минеральных добавок дисперсностью, превышающей дисперсность цемента, оказывает влияние на микроструктуру бетона (уплотняя ее и заполняя межзерновые пустоты частиц цемента).

Целью эксперимента, проводимого В.Г. Зазимко [8] было улучшить гранулометрический состав смеси за счет введения наполнителя в виде молотого кварцевого песка и как следствие снизить расход цемента. Удельная поверхность измельченного песка составляла $3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Авторы считают, что тонкоизмельченный наполнитель совместно с цементом участвует в формировании микроструктуры цементного камня и контактных зон между зернами песка.

В исследованиях А.Г. Ольгинский с соавторами [9] применял шлак мусоросжигательного завода с удельной поверхностью $3070 \text{ см}^2/\text{г}$ и пластификатор ХДСК. Авторы считают, что добавки тонкомолотого шлака и пластификатора активизируют процессы гидратации цемента, увеличивая количество высокодисперсных гелеобразных гидросиликатов кальция, обеспечивая тем самым уплотнение структуры и прирост прочности цементного камня.

Очевидно, что применение минеральных добавок, дисперсность которых соизмерима с дисперсностью цемента, оказывает влияние на микро- и мезоструктуру бетона.

Б.В. Гусев в исследованиях применял [10] отход химической промышленности мелкодисперсный порошок с удельной поверхностью $600 - 800 \text{ м}^2/\text{кг}$, состоящий в основном из оксидов алюминия, хрома и кремния. Введение микронаполнителя в количестве 10 – 20 % от массы цемента, для получения бетонных смесей с подвижностью 1 – 10 см, позволяет обеспечивать требуемые показатели прочности бетонов

классов В15, В25, В30. введение микронаполнителя в количестве 10 % от массы цемента приводит к приросту прочности бетонов в диапазоне 7 – 12 %.

Для повышения прочности цементного камня и бетона Г.И. Бердов [11] применял минеральные добавки, такие как микрокремнезем ($S_{уд} = 5230 \text{ см}^2/\text{г}$), золу-уноса ($S_{уд} = 7420 \text{ см}^2/\text{г}$), известняковую муку ($S_{уд} = 8560 \text{ см}^2/\text{г}$). Оптимальное содержание добавок соответствовало: для микрокремнезема и золы-уноса 1,5 %, для известняковой муки – 7 %. Увеличение прочности при сжатии составляет при введении: 7 % известняковой муки – 15 %; 1,5 % золы-уноса – 11,5 %; 1,5 % микрокремнезема – 3 %. Авторы считают, что оптимальное количество добавки зависит от ее дисперсности и от таких свойств, как твердость, плотность, модуль упругости. Оптимальное содержание добавки будет определяться ее воздействием на процесс гидратации цемента, формирования контактной зоны между частицами добавки и цементным камнем, а не микроармированием цементного камня.

В.В. Бабков считает [12], что основным объяснением явления «эффект микронаполнителя» является сильное влияние микронаполнителя на дифференциальную пористость твердеющего цементного камня, т.е. упрочнение реализуется через структурно-механические факторы. При введении тонкодисперсного кварцевого наполнителя разной дисперсности ($S_{уд} = 5800 \text{ см}^2/\text{г}$, $S_{уд} = 9500 \text{ см}^2/\text{г}$, $S_{уд} = 13300 \text{ см}^2/\text{г}$) при одинаковом водоцементном отношении ($В/Ц=0,3$) и на одинаковой марке цемента (одинаковые минералогический и гранулометрический составы клинкера) при твердении цементного камня в одинаковых условиях, получены приросты прочности на сжатие от 1,5 до 6 раз по сравнению с цементным камнем без добавок. Эффект упрочнения снижается со снижением дисперсности наполнителя и полностью исчезает с выходом на дисперсность мелкого заполнителя.

В Харьковском национальном автомобильно-дорожном университете, на кафедре технологии дорожно-строительных материалов проводятся исследования по применению коксовой пыли, побочного продукта угледобывающей и коксохимической промышленности, малоизученной в качестве структурообразующей активной минеральной добавки в цементные композиты.

Проводили исследования по выявлению влияния высокодисперсных частиц коксовой пыли ($S_{уд} = 11000 \text{ см}^2/\text{г}$) на подвижность цементного теста. Был разработан метод определения расплыва конуса цементного теста под действием вибрации [13]. Исследования показали, что при введении в цементное тесто ($В/Ц = 0,28$) коксовой пыли в количестве 0,5 % от массы вяжущего его подвижность снижается по

сравнению с контрольным составом (рис. 1). При введении коксовой пыли в количестве 1 % и 3 % от массы вяжущего расплыв конуса цементного теста практически не меняется, но значительно ниже контрольного состава. С увеличением содержания коксовой пыли в цементном тесте его подвижность продолжает снижаться.

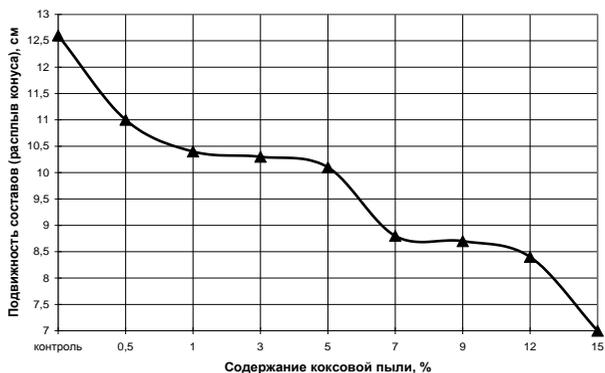


Рис. 1 – Влияние коксовой пыли на подвижность цементного теста

Исследования по определению влияния коксовой пыли на прочность цементного камня показали, что к 3 суткам естественного твердения при содержании коксовой пыли в количестве 0,5 % от массы вяжущего прочность цементного камня ниже, чем у контрольного состава (рис. 2). При содержании коксовой пыли от 1 до 7 % от массы вяжущего прочность цементного теста находится на уровне контрольного состава. Дальнейшее увеличение содержания коксовой пыли в цементном тесте приводит к снижению прочности цементного камня по сравнению с контрольным составом. К 7 суткам твердения при содержании коксовой пыли в количестве 0,5 % от массы вяжущего прочность цементного камня снижается с 35 МПа для контрольного состава до 27 МПа для состава с коксовой пылью. При введении коксовой пыли в количестве 1 % и 3 % от массы вяжущего прочность цементного камня увеличивается по сравнению с контрольным составом на 10 % и 15 % соответственно по сравнению с контрольным составом. Дальнейшее увеличение содержания коксовой пыли в цементном тесте приводит к снижению прочности цементного камня по сравнению с контрольным составом.

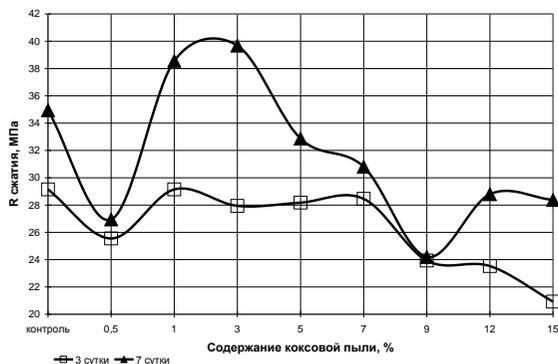


Рис. 2 – Влияние коксовой пыли на прочность цементного камня естественного твердения

Выводы

1. Установлено, что вводимые состав бетонных смесей минеральные добавки оказывают влияние на микро- и мезо- макроструктуру бетона.

2. Показано, что введение коксовой пыли в цементное тесто способствует снижению его подвижности и приводит к увеличению прочности цементного камня на 10 – 15 % по сравнению с контрольным составом.

Summary

In the article was discussed the use of micro-fillers of different nature and dispersion and their impact on different levels of the structure of cement concrete.

Литература

1. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1971. – 224с.
2. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер. – М.: Стройиздат, 1966. – 400 с.
3. Плугин А.Н. Коллоидно-химические основы прочности, разрушения и долговечности бетона и железобетонных конструкций / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин // Цемент. – 1997. – № 2. – С. 28 – 32.

4. Фисенко В.А. Определение и классификация / В.А. Фисенко // Химические и минеральные добавки в бетон / Под общей ред. А.В. Ушерова-Маршака. – Х.: Колорит, 2005. – 280 с.: ил., С. 52 – 56.
5. Троян В.В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів: навчальний посібник. – Ніжин: ТОВ «Видавництво «Аспект-Поліграф»», 2010. – 228 с.
6. Будівельні матеріали. Добавки активні мінеральні та добавки наповнювачі до цементу. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-128:2006, - [Чинний від 2007-01-01], - К.: Мінбуд України, 2006. – 13 с. – (Національні стандарти України).
7. Величко Е.Г. Рациональное содержание минеральных добавок в бетоне для оптимизации его структуры / Е.Г. Величко, Л.Ф. Вагина, Н.В. Михаэлис // Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов в водохозяйственном строительстве: Всесоюзная научно-техническая конференция (13 – 15 мая 1985 г.). – Ташкент: «Узгипрозем». – 1985. – 485 с. – С. 66.
8. Зазимко В.Г. Мелкозернистый бетон роликового формирования с тонкокомольными минеральными добавками / В.Г. Зазимко, А.Ф. Масляев, А.М. Кагитин // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов: тезисы докладов республиканской конференции, г. Харьков, 11 – 13 октября 1989 г.). – Харьков: Изд-во ХАДИ. – 1989. – 220 с., С. 130 – 131.
9. Ольгинский А.Г. Структурообразование в системе цемент – шлак – пластификатор / А.Г. Ольгинский, Э.В. Омеляненко, М.Р. Халатова // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов: тезисы докладов республиканской конференции, г. Харьков, 11 – 13 октября 1989 г.). – Харьков: Изд-во ХАДИ. – 1989. – 220 с., С. 158 – 159.
10. Гусев Б.В. Высокоэффективная минеральная добавка в бетон / Б.В. Гусев, А.В. Простяков, А.В. Ларионов // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов: тезисы докладов республиканской конференции, г. Харьков, 11 – 13 октября 1989 г.). – Харьков: Изд-во ХАДИ. – 1989. – 220 с., С. 198 – 199.
11. Бердов Г.И. Влияние высокодисперсных минеральных добавок на механическую прочность цементного камня / Г.И. Бердов, Н.И. Никоненко, Л.В. Ильина // Известия вузов. Строительство. – 2011. - №12 (636). – С. 25 – 30.
12. Бабков В.В. «Эффект микронаполнителя» в технологии цементных бетонов и его природа / В.В. Бабков, С.М. Капитонов, И.В. Онищенко, А.Ф. Полак // Проблемы материаловедения и совершенствования технологии производства строительных изделий: сб. научн. трудов. – Белгород: БТИСМ, 1990. – 184 с. – С. 29 – 33.
13. Пат. 65900 України, МПК С 04 В 28/00, С 04 В 111/20. Спосіб визначення в'язкості цементного тіста / Толмачов С.М., Беліченко О.А.; заявники та патентовласники Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Толмачов С.М., Беліченко О.А. - № а201106601; заявл. 26.05.2011; опубл. 26.12.2011, Бюл. №24, 2011.