

УДК 666.972+544.77

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ**

**ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПОВНЮВАЧІВ НА
СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ**

**INFLUENCE OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE
FILLERS ON STRUCTURE OF THE CEMENT SYSTEMS**

**Толмачев С.Н., д.т.н, проф., Беличенко Е.А., к.т.н, н.с. (Харьковский
национальный автомобильно-дорожный университет, г. Харьков)**

**Толмачов С.М., д.т.н, проф., Беліченко О.А., к.т.н, н.с. (Харківський
національний автомобільно-дорожній університет)**

**Tolmachov S.M., doctor of technical sciences, professor, Belichenko O.A.,
candidate of technical sciences, researcher (Kharkov National Automobile and
Highway University)**

**Приведены результаты физико-химических исследований
микронаполнителей различной дисперсности. Показано, что существует
зависимость между влиянием концентраций суперпластификаторов на
изменение pH и ЭДС в растворах и минеральных суспензиях и
процессами структурообразования в цементном тесте.**

**Наведено результати фізико-хімічних досліджень мікронаповнювачів
різної дисперсності. Показано, що існує залежність між впливом
концентрацій суперпластифікаторів на зміну pH і ЕРС в розчинах і
мінеральних суспензіях і процесами структуроутворення в цементному
тісті.**

**The results of the physical-chemical studies microfillers different dispersion.
It is shown that there is a relationship between the influence of concentrations
of superplasticizers change in pH and the EDS in solutions and suspensions
and mineral processes of structure formation in the cement test.**

Ключевые слова:

**Микронаполнитель, дисперсность, структурообразование, цементное тесто,
суперпластификатор, водная суспензия, пластическая прочность**

**Мікронаповнювач, дисперсність, структуроутворення, цементне тісто,
суперпластифікатор, водна суспензія, пластична міцність**

**Microfill, dispersion, structure, cement paste, superplasticizer, an aqueous
suspension, plastic strength**

Введение. Для управления структурой и свойствами бетонной смеси и бетона, наряду с химическими добавками применяют минеральные добавки. По мнению Ю.М. Баженова [1] минеральные добавки отличаются от химических модификаторов тем, что они не растворяются в воде, а являются частью тонкой составляющей твердой фазы бетона. Располагаясь вместе с цементом в пустотах наполнителя, они уплотняют структуру бетона, а в некоторых случаях позволяют уменьшить расход цемента. В зависимости от их дисперсности минеральные добавки подразделяют на добавки-разбавители цемента, близкие по своему гранулометрическому составу к цементу, и на добавки-уплотнители, например, микрокремнезем, которые имеют размер частиц примерно в 100 раз меньше зерен цемента.

Исследованиями по применению микронаполнителей занимались такие ученые как Ю.М. Баженов, Г.И. Бердов, В.Н. Выровой, Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин, А.Г. Ольгинский, В.И. Соломатов и их ученики. В основном в качестве микронаполнителей в цементных бетонах применяют золу-уноса, доменный шлак, опоку, микрокремнезем, метакаолин, молотый кварцевый песок, известняковую муку.

Анализ последних исследований. Известно, что применение минеральных добавок способствует уплотнению микро- и мезо- уровней структуры за счет снижения пористости [2, 3]. Л.И. Дворкин с соавторами показали [4], что высокодисперсные активные минеральные наполнители в цементных системах влияют на структурообразование и свойства бетонов.

В работе [5] В.С. Дорофеев, В.Н. Выровой и В.И. Соломатов полагают, что наполнители могут быть демпферами, которые способны сдерживать рост трещин и как следствие повышать механические характеристики.

По мнению В.Р. Фаликмана [6] для получения современных высокофункциональных бетонов необходимо применять комплексные модификаторы, включающие в себя химические добавки, а также активные минеральные компоненты различной дисперсности (от 2000 до 25000 см²/г). На практике удастся получить высококачественный, многокомпонентный цементный камень, модифицированный минеральными и химическими добавками, на основе которого могут создаваться самые различные высокофункциональные материалы.

Как считает А.Р. Позняк [7] предпосылкой получения современных бетонов нового поколения является создания материала с минимальными дефектами в структуре, то есть в создании бетонов с оптимальной плотностью за счет введения в состав бетонной смеси микронаполнителей.

В многочисленных исследованиях ученых в основном изучались свойства цементного камня и бетонов, содержащих различные виды микронаполнителей. Исследователями не были изучены физико-химические свойства микронаполнителей и зависимость свойств от дисперсности наполнителей. Очевидно, что физико-химические свойства частиц такого

уровня дисперсности во многом определяют качество структуры бетона и свойства всех ее уровней. Не было установлено четкой взаимосвязи между свойствами микронаполнителей, их дисперсностью и влиянием на свойства бетона. Поэтому актуальным является исследование зависимости свойств микронаполнителей от их дисперсности.

Цель исследований: установить изменения в физико-химических свойствах микронаполнителей различной природы и дисперсности и сопоставить эти изменения с процессами структурообразования цементного теста, содержащего эти наполнители.

Материалы и методы исследований. В исследованиях применяли микронаполнители различной природы и дисперсности – микрокварц (молотый кварцевый песок) и мел. Микронаполнители получали путем измельчения природного сырья в шаровой мельнице до удельной поверхности $300 \text{ м}^2/\text{г}$, $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Цемент ПЦ I-500Н Ивано-Франковского цементного завода. Добавки суперпластификаторы Швейцарской фирмы Sika различной природы: Sika 20 Gold на основе сульфированных нафталин формальдегидных соединений, Sika Plast 2508 на основе поликарбоксилатных соединений.

Дисперсность микронаполнителей оценивали с помощью прибора поверхностимера типа ПСХ-10. Из полученных микронаполнителей различной дисперсности готовили 10 % водные суспензии и с помощью прибора рН-метра определяли рН и ЭДС суспензий. Суспензии термостатировали в эксикаторе при температуре $+20 \text{ }^\circ\text{C}$. Пластическую прочность цементного теста определяли при помощи рычажного конического пластометра.

Результаты исследований. Известно, что поверхность кварцевого наполнителя имеет отрицательный заряд, а поверхность мела (CaCO_3) заряжена положительно. Установлено, что химические добавки, особенно суперпластификаторы, являются сильными регуляторами физико-химических и физико-механических свойств цементного теста и камня. Различные по природе пластификаторы, как сульфированные нафталин формальдегидные соединения (суперпластификатор Sika 20 Gold), так и поликарбоксилатные соединения (суперпластификатор Sika Plast 2508) способны оседать (адсорбироваться) на частицах цементных минералов и, возможно, на тонкомолотых частицах микронаполнителей. При этом суперпластификаторы способны изменять знак заряда поверхности, и, возможно, менять другие физико-химические показатели коллоидных частиц цемента и наполнителей.

На первом этапе была проведена оценка влияния добавок суперпластификатора на изменение рН и ЭДС суспензий, содержащих 10 % микронаполнителя (рис. 1 а, б). Введение суперпластификаторов обоих типов приводит к снижению рН среды суспензии в тем большей степени, чем больше количество химической добавки введено в суспензию (рис. 1, а). Это

характерно и для кварцевого микронаполнителя и для известнякового микронаполнителя (мела). Изменение pH суспензий объясняется в первую очередь тем, что водные растворы обеих добавок имеют кислую среду, а, значит, pH с увеличением концентрации добавок будет уменьшаться, как в чистом водном растворе, так и в суспензии (табл. 1).

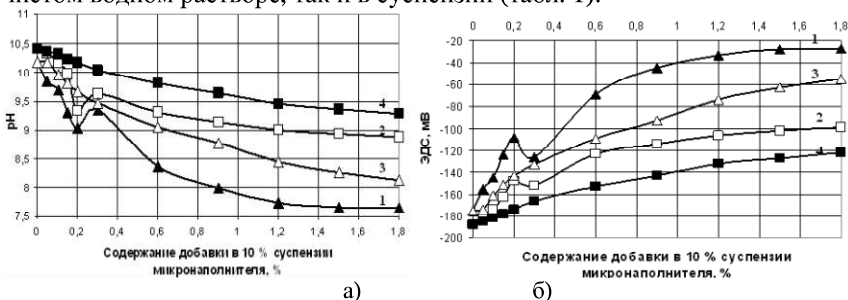


Рис. 1. Влияние суперпластификаторов на pH и ЭДС водных суспензий различных микронаполнителей с $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$: а) pH водных суспензий; б) ЭДС водных суспензий (1 - микрокварц + Sika 20 Gold; 2 - мел + Sika 20 Gold; 3 - микрокварц + Sika Plast 2508; 4 - мел + Sika Plast 2508).

Таблица 1
Исследование pH и ЭДС водных растворов добавок Sika 20 Gold и Sika Plast 2508

Вид добавки	Sika 20 Gold		Sika Plast 2508		
	Содержание добавки, %	pH	ЭДС, мВ	pH	ЭДС, мВ
вода		6,68	+29	6,29	+52
0,05		5,54	+89	6,18	+54
0,1		5,57	+93	6,16	+59
0,15		5,59	+96	6,12	+64
0,2		5,12	+120	5,93	+73
0,3		5,10	+121	5,90	+74
0,4		4,97	+129	5,81	+79
0,5		4,82	+137	5,85	+77
0,6		4,77	+140	5,73	+84
0,7		4,80	+138	5,71	+85
0,8		4,69	+145	5,70	+86
0,9		4,67	+146	5,69	+86
1,0		4,67	+146	5,73	+84
1,2		4,58	+149	5,78	+88
1,5		4,52	+152	5,83	+92
1,8		4,48	+156	5,89	+94

Но, если для суспензий с суперпластификатором карбоксилатного типа это снижение pH происходит плавно и непрерывно, то для суспензий, содержащих сульфированный меламин формальдегидный суперпластификатор, на кривых заметны явно выраженные минимумы, где pH меняется скачкообразно до минимального значения, а затем – вновь

возрастает. Это изменение происходит в очень узком диапазоне концентраций добавки Sika 20 Gold: от 0,01 % до 0,03 %. Сам минимум соответствует концентрации суперпластификатора 0,02 %. Исследования ряда ученых свидетельствуют о том, что эта концентрация добавки соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ), т.е. концентрации, при которой молекулы добавки объединяются в агрегаты (мицеллы). Физико-химические свойства мицелл при этой концентрации и выше, отличаются от свойств отдельных молекул добавок. Например, изменяется электроотрицательность растворов добавок, изменяется их адсорбционная способность и т.д.

Наличие ККМ в указанной области у суперпластификаторов подтверждают значения рН их водных растворов, где изменение рН соответствует тем же интервалам концентраций химических добавок (табл. 1). Изменение физико-химических свойств находит отражение во влиянии добавок на реологические и механические свойства, в первую очередь, цементных систем. До сих пор сведения об адсорбции суперпластификаторов на минеральных заполнителях носили характер предположений.

Было подтверждено влияние суперпластификаторов на физико-химические свойства водных суспензий минеральных добавок (рис. 1, б). Исходные значения ЭДС суспензий без химических добавок, как видно из графиков резко отличаются от значений ЭДС для воды, не содержащей химических и минеральных добавок (табл. 1). Для чистой воды значения ЭДС в зависимости от рН изменяются в пределах + 29...+52 мВ. При введении в воду добавки микрокварца ЭДС не только резко меняет знак с «+» на «-», но и существенно увеличивает абсолютное значение – с 29...52 до 175...187 мВ (рис. 1, б). Такое резкое изменение величины ЭДС и знака характерно не только для кварцевого, но и для известнякового микронаполнителя. Добавление в суспензии суперпластификаторов уменьшает электроотрицательность ЭДС. Это связано с тем, что с увеличением концентрации химических добавок в воде возрастает положительный знак ЭДС (табл. 1), поэтому увеличение содержания в водной суспензии суперпластификаторов приводит к постепенной нейтрализации отрицательного знака заряда ЭДС. Здесь следует отметить, что в наибольшей степени ЭДС изменяется в положительную сторону для микрокварца: с -175 мВ до -56...-27 мВ. Суспензиям микрокварца соответствует такое же существенное изменение рН (рис. 1, а). Изменение рН и ЭДС для суспензий, содержащих измельченный мел, выражено менее значительно. На графиках 1 и 2 (рис. 1, б), соответствующих суспензиям с добавкой Sika 20 Gold также видны скачкообразные изменения ЭДС в области 0,02 % содержания суперпластификатора (область ККМ).

Исходя из приведенных данных, можно считать доказанным возможность адсорбции суперпластификаторов на минеральных

наполнителях независимо от их минерального состава и знака поверхностного заряда.

Для уточнения характера влияния добавок на свойства водных суспензий микронаполнителей в исследованиях изменяли дисперсность наполнителей (рис. 2 а, б). Можно отметить, что приведенные зависимости для наполнителей с удельной поверхностью $S_{уд} = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ принципиально не отличаются от зависимостей для наполнителей с удельной поверхностью $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$. Единственное отличие заключается в отсутствии переломов на кривых 4 (рис. 2 а, б), соответствующих суспензиям с мелом и добавкой Sika 20 Gold.

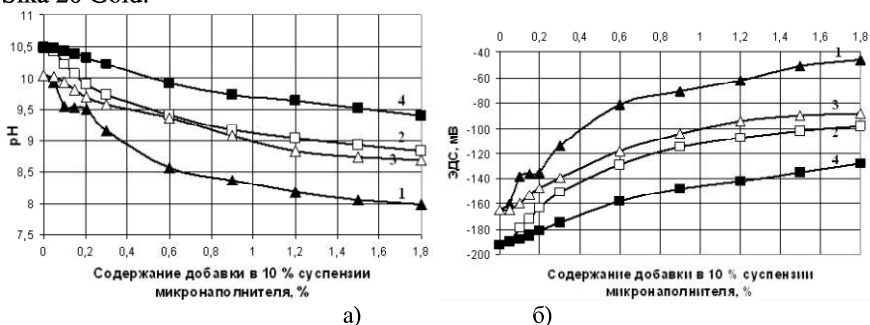


Рис. 2 Влияние суперпластификаторов на pH водных суспензий различных микронаполнителей с $S_{уд} = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$: а) pH водных суспензий; б) ЭДС водных суспензий (1 - микрокварц + Sika 20 Gold; 2 - мел + Sika 20 Gold; 3 - микрокварц + Sika Plast 2508; 4 - мел + Sika Plast 2508).

Кроме того, на кривых 1, соответствующих суспензиям с микрокварцем вместо перелома на графиках наблюдается площадка, свидетельствующая о размытости экстремального пика, который наблюдался в суспензиях с удельной поверхностью частиц $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$. Возможно, это связано с более высокой поверхностной активностью более тонко измельченных наполнителей. В этом случае адсорбционная способность наполнителей по отношению к суперпластификаторам возрастает, что не позволяет молекулам суперпластификатора объединяться в мицеллы и скачкообразно изменять физико-химические свойства суспензий.

Основной целью исследований, как было показано выше, являлась возможность установления взаимосвязи между изменением физико-химических свойств суспензий с добавками и процессами структурообразования в цементном тесте с этими же добавками. По данным проведенных исследований были выбраны характеристические точки концентрации суперпластификатора Sika 20 Gold, в которых наблюдалась аномалия на графиках ЭДС и pH. Это точки, соответствующие концентрациям 0,2 % (0,05 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество) и 1,5 %. Были изучены сроки схватывания цементного теста,

содержащего минеральную добавку (микрокварц) и химическую добавку (Sika 20 Gold) (табл. 2).

Таблица 2

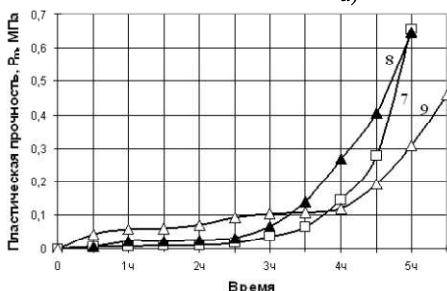
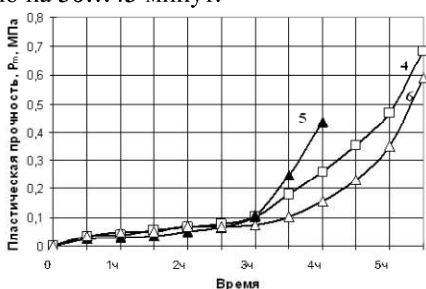
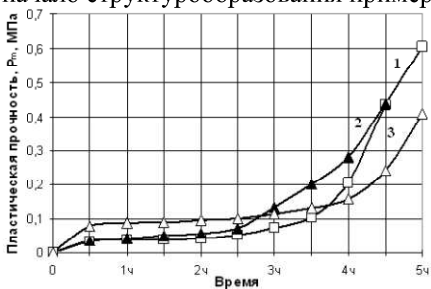
Сроки схватывания цементного теста с добавками

№ п/п	Микронаполнитель		Добавка Sika 20 Gold		Нормальная густота, %	Сроки схватывания	
	$S_{уд}$ м ² /кг	% от $m_{ц}$	%	% от $m_{ц}$		Начало схватывания	Конец схватывания
1	-	-	-	-	30,5	1ч25м	3ч55м
2	-	-	0,2	0,05	30	1ч50м	2ч35м
3	-	-	1,5	0,4	26,3	2ч25м	3ч45м
4	300	5	-	-	32,5	2ч25м	3ч35м
5	300	5	0,2	0,05	30,5	1ч50м	3ч15м
6	300	5	1,5	0,4	27,0	1ч35м	3ч55м
7	1000	5	-	-	33,0	2ч25м	3ч35м
8	1000	5	0,2	0,05	32,0	2ч00м	3ч30м
9	1000	5	1,5	0,4	28,0	1ч50м	3ч50м

Эксперименты показали, что при введении только Sika 20 Gold в количестве 0,05 % от $m_{ц}$ (первая аномальная точка) начало схватывания цемента удлиняется незначительно (на 25 минут), но конец схватывания сокращается при этом на 1 час 20 минут. Аналогичные данные получены при исследовании пластической прочности цементного теста (рис. 3, а). Ускоренный набор пластической прочности (что свидетельствует о начале структурообразования в цементном тесте) для цемента без добавок начинается через 3 часа 30 минут, а в тесте с добавкой 0,05 % от $m_{ц}$ добавки Sika 20 Gold – через 2 часа 30 минут. Начало схватывания теста с большим количеством добавки Sika 20 Gold, 0,4 % от $m_{ц}$ (вторая аномальная точка) удлиняется на 1 час (табл. 2). При этом конец схватывания не меняется. Пластическая прочность этого теста начинает существенно расти через 4 часа (рис. 3, а), что согласуется с данными сроков схватывания. Вероятно, малое количество добавки Sika 20 Gold (0,05 %) ускоряет процессы схватывания, а повышенное (1,5 %) – влияет на процессы твердения.

Введение в состав цементного теста микрокварца привело к удлинению начала схватывания на 1 час, но сокращению конца схватывания на 20 минут (табл. 2). Влияние микрокварца на ускорение процессов твердения подтверждается данными на рис. 3, б, кривая 4. Структурообразование в тесте с микрокварцем начинается на 30 минут раньше, чем в тесте на чистом цементе. Введение в цементное тесто комбинации суперпластификатор (0,05 % от $m_{ц}$) + микрокварц с $S_{уд} = 300$ м²/кг привело к тому, что начало схватывания удлинилось на 25 минут, по сравнению с тестом без добавок, но сократилось на 35 минут, по сравнению с тестом, содержащим только микрокварц (табл. 2). Конец схватывания сократился на 40 минут, по сравнению с тестом без добавок и на 20 минут, по сравнению с тестом,

содержащим только микрокварц, но увеличился на 40 минут, по сравнению с тестом, содержащим только Sika 20 Gold. Увеличение содержания суперпластификатора в таком составе привело к сокращению начала схватывания и удлинению конца схватывания. Аналогичные данные получены при измерении пластической прочности (рис. 3, б). Резкое повышение пластической прочности (через 3 часа) характерно для образцов теста, содержащего только микрокварц или микрокварц с малым количеством Sika 20 Gold. Увеличение содержания Sika 20 Gold замедляет начало структурообразования примерно на 30...45 минут.



- 1) Цемент;
- 2) Цемент + Sika Gold 0,2 % (0,05 % от $m_{ц}$);
- 3) Цемент + Sika Gold 1,5 % (0,4 % от $m_{ц}$);
- 4) Цемент + Микрокварц 5 % от $m_{ц}$;
- 5) Цемент + Микрокварц 5 % от $m_{ц}$ + Sika Gold 0,2 % (0,05 % от $m_{ц}$);
- 6) Цемент + Микрокварц 5 % от $m_{ц}$ + Sika Gold 1,5 % (0,4 % от $m_{ц}$);
- 7) Цемент + Микрокварц 5 % от $m_{ц}$;
- 8) Цемент + Микрокварц 5 % от $m_{ц}$ + Sika Gold 0,2 % (0,05 % от $m_{ц}$);
- 9) Цемент + Микрокварц 5 % от $m_{ц}$ + Sika Gold 1,5 % (0,4 % от $m_{ц}$);

Рис. 3. Пластическая прочность цементного теста с добавками: а) цемент + Sika Gold; б) микрокварц $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ + Sika Gold; в) микрокварц $S_{уд} = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ + Sika Gold.

Изменение удельной поверхности микрокварца до $1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ изменило сроки схватывания теста и характер кривых пластической прочности. Начало схватывания теста с микрокварцем удлинилось, также, как и в тесте с более грубодисперсным микрокварцем (табл. 2). Таким же остался конец схватывания. При введении 0,05 % от $m_{ц}$ Sika 20 Gold + микрокварц начало схватывания теста удлинилось, по сравнению с тестом, содержащим грубодисперсный микрокварц. Несколько удлинился конец схватывания. Примерно сопоставимые данные по срокам схватывания получены при исследовании теста, содержащего 0,4 % от $m_{ц}$ Sika 20 Gold + микрокварц с $S_{уд} = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ (составы 6 и 9, табл. 2). На графиках пластической прочности время начала интенсивного структурообразования в цементном тесте для состава, содержащего 0,05 % от $m_{ц}$ Sika 20 Gold + микрокварц осталось таким

же, а у составов, в которых содержится только микрокварц и микрокварц + 0,4 % от $m_{ц}$ Sika 20 Gold удлинилось до 3 часов 30 минут и 4 часов соответственно (рис. 3, в).

В результате исследований установлено, что существует зависимость между влиянием концентраций суперпластификаторов на изменение рН и ЭДС в растворах и минеральных суспензиях и процессами структурообразования в цементном тесте. Установив точки переломов на графиках можно определить концентрации растворов суперпластификаторов, при которых характер процессов структурообразования в цементном тесте, особенно в начальный период, будет меняться. Это позволит для каждого конкретного суперпластификатора определить его количество, при котором эффект его применения будет максимальный.

Выводы:

1. Показано, что введение суперпластификатора карбоксилатного типа в суспензии микронаполнителей приводит к плавному снижению рН, а для суспензий, содержащих сульфированный меламина формальдегидный суперпластификатор присутствует минимум на кривых рН в области содержания добавки 0,2 %. Введение в суспензии суперпластификаторов уменьшает электроотрицательность ЭДС. Увеличение содержания в водной суспензии суперпластификаторов приводит к постепенной нейтрализации отрицательного знака заряда ЭДС.

2. Показано, что существует зависимость между влиянием концентраций суперпластификаторов на изменение рН и ЭДС в растворах и минеральных суспензиях и процессами структурообразования в цементном тесте.

3. Исходя из приведенных данных, можно считать доказанным возможность адсорбции суперпластификаторов на минеральных наполнителях независимо от их минерального состава и знака поверхностного заряда.

1. Баженов Ю.М. Современная технология бетона / Ю.М. Баженов // Строительное материаловедение – теория и практика: сб. трудов, материалы всероссийской научно-практической конференции / Под ред. Гусева Б.В. – Москва: Изд-во СИП РИА, 2006. – 371 с., С. 13 – 16. 2. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Вышш. шк., 1989. – 384 с. 3. Теория цемента / Под ред. А.А. Пашенко. – К.: Будівельник, 1991. – 168 с. 4. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / [Дворкин Л.Й., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М.]. – К.: Будівельник, 1991. – 136 с. 5. Дорофеев В.С. Пути снижения материалоемкости строительных материалов и конструкций / В.С. Дорофеев, В.Н. Выровой, В.И. Соломатов. – Киев: УМК ВО, 1989. – 79 с. 6. Фаликман В.Р. Новые эффективные высокофункциональные бетоны / В.Р. Фаликман // Бетон и железобетон. – 2011. – Вып. 1. – С. 48 – 54. 7. Позняк О.Р. Конструкційні бетони нової генерації / О.Р. Позняк // В сб. Будівельні матеріали, виробі та санітарна техніка: Науково-технічний збірник, Товариство «Знання» України. – Випуск 39. – 2011. – С. 58 – 63.