

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,
г. Харьков, Украина*

Применение дисперсных минеральных наполнителей в технологии цементных композитов в значительной степени обуславливает повышение их физико-механических показателей, а также обеспечивает сокращение расхода дорогостоящего вяжущего. Эффективное использование дисперсных материалов зависит от химического состава и дисперсности как вяжущего, так и применяемой минеральной добавки [1, 2]. Влияние минеральных добавок обусловлено тем, что они: воздействуют на процесс гидратационного твердения портландцемента; микроармируют образующийся цементный камень; препятствуют распространению в нем микротрещин при действии внешних напряжений.

Дисперсные микронаполнители могут выполнять роль подложек, на которых происходит рост кристаллов образующихся гидратных соединений. При этом важно, чтобы добавки были достаточно близки по составу, типу химических связей, физико-химическим характеристикам к исходным вяжущим веществам и продуктам их гидратации [3].

Для обеспечения высокой эффективности действия микронаполнителей важны не только их свойства, но и вводимое их количество и дисперсность. Следует отметить, что количество вводимых минеральных добавок во многих случаях колеблется в широких пределах: от доли процента до нескольких десятков процентов от массы вяжущего вещества [1 – 4]. Дисперсность добавок учитывается далеко не всегда и в некоторых случаях в статьях не приводится оценка влияния количества и дисперсности микронаполнителей.

Исследованиями по применению микронаполнителей занимались такие ученые как Ю.М. Баженов, Г.И. Бердов, В.Н. Выровой, Л.Й. Дворкин, О.Л. Дворкин, А.Г. Ольгинский, В.И. Соломатов и их ученики. Имеется большой практический опыт применения в качестве дисперсных минеральных наполнителей (микронаполнителей) золы-уноса, шлаков, микрокремнезема и др. Л.Й. Дворкин с соавторами показали [5], что высокодисперсные активные минеральные наполнители

в цементных системах влияют на структурообразование и свойства бетонов.

В.И. Соломатов и А.Н. Бобрышев показали, что прочность дисперсно-наполненных композитов зависит от степени наполнения [6]. Она имеет волнообразный характер с максимумами и минимумами. Снижение прочности при введении микронаполнителей авторы объясняют тем, что отдельные, не связанные между собой частицы наполнителя, при определенных количествах не способны эффективно упрочнять композит. Такие частицы служат концентраторами напряжений и инициаторами внутреннего трещинообразования. Их введение может, как упрочнить структуру, так и нарушить ее упорядоченность, повышая дефектность.

В работе [7] 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 А.Ю. Полака [8] в объеме цементного камня могут возникать растягивающие напряжения, если параметры наполнения выйдут за границы оптимума. Для того, чтобы снять растягивающие напряжения Л.И. Дворкин с соавторами [5] предлагает использовать полифракционный микронаполнитель, содержащий зерна различной крупности, размер которых может находиться в диапазоне от нескольких микрон до десятых долей миллиметра. Такая полифракционность, по их мнению, может позволить создавать в твердеющей системе контакты, обусловленные силами электростатического притяжения между частицами различной крупности.

Н.В. Михаэлис с соавторами показали [9], что для эффективного применением минеральных добавок в бетонах их дисперсность должна быть на $120 - 190 \text{ м}^2/\text{кг}$ больше дисперсности цемента. 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 меж-

зерновые пустоты частиц цемента). Известно, что применение минеральных добавок способствует уплотнению микро- и мезо- уровней структуры за счет снижения пористости [10, 11].

Целью эксперимента, проводимого В.Г. Зазимко [12] 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 зёрнами песка.

Для повышения прочности цементного камня и бетона Г.И. Бердов [13] применял минеральные добавки, такие как микрокремнезем ($S_{\text{уд}} = 5230 \text{ см}^2/\text{г}$), золу-уноса ($S_{\text{уд}} = 7420 \text{ см}^2/\text{г}$), известняковую муку ($S_{\text{уд}} = 8560 \text{ см}^2/\text{г}$). 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, формирование контактной зоны между частицами добавки и цементным камнем, а не микроармированием цементного камня.

В.В. Бабков считает [14], 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 ($S_{\text{уд}} = 5800 \text{ см}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд}} = 9500 \text{ см}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд}} = 13300 \text{ см}^2/\text{г}$) при одинаковом водоцементном отношении ($B/C=0,3$) 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 микронаполнителей различной природы и дисперсности в технологии цементных композитов.

В исследованиях применяли тонкоизмельченный наполнитель кварцевый песок (микрокварц) и мел с удельной поверхностью 300 м²/г, 600 м²/г, 1000 м²/г. Цемент ПЦ I-500Н Ивано-Франковского цементного завода.

Проводили исследования по определению влияния дисперсности микронаполнителя микрокварца на нормальную густоту и сроки схватывания цементного теста (табл. 1).

Таблица 1. – Влияние дисперсности микронаполнителя микрокварца на сроки схватывания цементного теста

№ п/п	Вид и марка цемента	Дисперсность и количество микронаполнителя		Нормальная густота, %	Сроки схватывания	
		S _{уд} , м ² /кг	% от m _ц		НС	КС
1	ПЦ I-500Н	-	-	30,5	1 ч 25 м	3 ч 55 м
2		300	5	32,5	2 ч 25 м	3 ч 35 м
3		1000	5	33,0	2 ч 25 м	3 ч 25 м

Показано, что при введении микрокварца дисперсностью 300 м²/кг нормальная густота увеличивается с 30,5 % для контрольного состава до 32,5 %. Время начала схватывания цементного теста удлиняется на 1 час по сравнению с контрольным составом без микронаполнителя. Время конца схватывания сокращается на 20 мин. аналогичная закономерность наблюдается и при введении в цементное тесто микрокварца дисперсностью 1000 м²/кг. Нормальная густота увеличивается на 10 %, а конец схватывания уменьшается на 30 мин.

Исследования прочности цементного камня с микронаполнителями различной природы и дисперсности (табл. 2) показали, что с увеличением дисперсности микронаполнителя наблюдается уменьшение его оптимального количества с точки зрения прироста прочности. Очевидно, что на физико-механические показатели оказывает влияние не только дисперсность микронаполнителя, но и его природа. При введении в цементное тесто микрокварца дисперсностью 300 м²/г оптимальный прирост прочности цементного камня наблюдается при его содержании 9 % от массы цемента, при дисперсности 600 м²/г оптимум составляет 5 % и 9 % от массы цемента, а при S_{уд} = 1000 м²/г – 5 % от массы цемента.

При введении в цементное тесто мела дисперсностью 300 м²/г оптимум прочности цементного камня наблюдается при его содержании 7 % от массы цемента, при S_{уд} = 600 м²/г – оптимум составляет 3 % и 7 % от массы цемента, а при S_{уд} = 1000 м²/г – 3 % от массы цемента.

Можно предположить, что на оптимальное количество микронаполнителя в цементных композитах оказывает влияние не только его дисперсность, но и твердость исходного вещества, из которого получен микронаполнитель.

Таблица 2. – Прочность цементного камня естественного твердения в зависимости от дисперсности микронаполнителя

№ п/п	Количество добавки	Прочность цементного камня в возрасте 28 суток, МПа					
		Микрокварц			Мел		
		Дисперсность, м ² /г			Дисперсность, м ² /г		
		300	600	1000	300	600	1000
1	Без добавки	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2
2	3 % от m _ц	46,5	48,5	53,2	47,5	67,5	65,3
3	5 % от m _ц	52,4	59,0	59,2	55,4	41,5	56,6
4	7 % от m _ц	54,8	48,9	47,6	65,1	67,0	54,5
5	9 % от m _ц	64,2	63,0	46,2	56,3	56,6	48,4

Выводы

1. Установлено, что вводимые состав бетонных смесей минеральные добавки оказывают влияние на микро- и мезо- структуры бетона.
2. Показано, что оптимальное количество микронаполнителя зависит от его вида и дисперсности. При увеличении дисперсности микронаполнителя наблюдается снижение его оптимального количества, при котором наблюдается максимум прочности.
3. Установлено, что на оптимальное количество микронаполнителя в цементных композитах влияет твердость исходного вещества, из которого получен микронаполнитель.

Summary

The article analyzes the application microfillers different nature and dispersion and their impact on levels of structure of cement concrete.

Литература

1. Хозин В.Г. Эффективность применения золы-уноса Гусиноозерской ГРЭС в составе цементов низкой водопотребности / В.Г. Хозин, О.В. Хохряков, А.В. Битцер, Л.А. Урханова // Строительные материалы. – 2011. – № 7. – С. 76 – 77.
2. Лесовик В.С. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов / В.С. Лесовик, В.В. Потапов, Н.И. Алимова, О.В. Ивашова // Строительные материалы. – 2011. – № 12. – С. 60 – 62.

3. Ильина Л.В. Цементные материалы с минеральными микронаполнителями / Л.В. Ильина, Н.О. Гичко // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – № 8. – С. 122 – 124.
4. Рамачадран В.С. Добавки в бетон. Справочное пособие: Пер. с англ. / Под ред. В.С. Рамачадрана. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
5. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / [Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М.]. – К.: Будівельник, 1991. – 136 с.
6. Соломатов В.И. Эффекты сингулярности в изменении прочности наполненных композитов / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев // Известия вузов, Серия: Строительство и архитектура. – 1990. – № 10. – С. 53 – 56.
7. 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.
8. Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ: Вопросы теории / А.Ф. Полак. – М.: Стройиздат, 1966. – 208 с.
9. 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.
10. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
11. Теория цемента / Под ред. А.А. Пашенко. – К.: Будівельник, 1991. – 168 с.
12. Зазимко В.Г. Мелкозернистый бетон роликового формирования с тонкомолотыми 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.
13. 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.
14. 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.