

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНАТНОГО ШЛАМА В СОСТАВЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ БЕТОНА

Гуvalов А.А., Мамедова А.А.

*Азербайджанский Архитектурно-Строительный Университет,
Баку, Азербайджанская Республика,
abbas.guvalov@akkord.az*

В последние годы интенсивно развивается направление модификации бетонов тонкодисперсными минеральными добавками, позволяющими значительно повышать прочность бетона и улучшить его физико-механические свойства и долговечность. Минеральные добавки представляют собой порошки различной минеральной природы, получаемые на основе природных материалов и техногенного сырья, нерастворимые в воде и являющиеся тонкодисперсной составляющей твердой фазы цементных растворов или бетонов. Минеральные добавки используются для регулирования процессов схватывания, структурообразования, активации гидратации и твердения, улучшения реологических свойств растворных и бетонных смесей и применяются в количестве от 10 до 20% и более от массы цемента. Следует отметить, что минеральные добавки в большинстве случаев применяются в составе комплексных и, наиболее часто, совместно с суперпластификаторами. В этом случае повышается не только плотность и прочность бетона за счет заполнения пустот и проявления гидратационной активности добавок (для активных компонентов), но и значительно возрастает эффективность пластифицирующих добавок. Основными механизмами повышения прочности наполненных цементных систем являются уплотнение структуры цементных материалов, создание условий для сближения частиц, образование контактов между ними и формирование кристаллических контактных зон на поверхности частиц, повышающих прочность структуры. Контакты, скрепляющие частицы, формируются в пределах поверхностного слоя, образующегося в процессе гидратации на зернах цемента и переноса продуктов гидратации на частицы инертного или гидратационно-активного микронаполнителя. Формирование поверхностного «усредненного» дефектно-кристаллического слоя на поверхности минеральных частиц и образование на дефектных кристаллах контактов срастания, возможно, является причиной того, что прочность цементных материалов, наполненных равным количеством различных минеральных добавок, имеющих близкие значения параметров удельной поверхности, но различный минералогический состав, повышается примерно в равной степени. В случае, когда минеральные добавки являются гидратационно-активными, прочность оболочки частиц (кристаллической массы поверхностного слоя) может значительно повышаться за счет активации образования гидросиликатов кальция, и если при прочих равных условиях частицы имеют высокую прочность (тонкомолотые высокопрочные горные породы), то прочность наполненных цементных материалов может повышаться на 80–90% и более. Для определения характера влияния минеральных добавок на кинетику твердения и прочность цементных растворов была выполнена серия экспериментов с использованием цементов различного химико-минералогического состава. В качестве добавок использовались карбонатный шлам отхода производства аглая и суперпластификаторов САС. С целью оценки эффективности действия минеральных микронаполнителей на кинетику твердения и прочность цементных материалов в качестве добавок применялись также вулканический пепель и гранитная мука, размолотые до удельной поверхности 4–20 тыс. кв. см/г и их композиции с карбонатным шламом и суперпластификаторами.

Исследования проводились на цементно-песчаных растворах нормального твердения. Анализ кинетики изменения пластической прочности цементно-песчаных растворов с добавками на основе карбонатного шлама показал, что при оптимальных дозировках в пределах 5–10% от массы вяжущего происходит активация формирования начальной

структуры цементно-песчаных материалов на стадии кристаллизационного упрочнения. С целью определения характера влияния добавок на кинетику твердения и прочность цементных материалов с различным содержанием вяжущего была выполнена серия экспериментов на цементно-песчаных растворах с Ц/П отношением, равным 1:2 на рядовых портландцементях ПЦ 400 и цементах повышенных марок.

Установлено, что при дозировках карбонатного шлама в количестве 5, 10, и 20% от массы вяжущего отмечается значительное повышение прочности цементно-песчаных растворов состава 1:2. Так, прочность при сжатии образцов с индивидуальной добавкой шлама в возрасте 28 сут составляет соответственно 67, 75 и 76% по сравнению с контрольным составом.

Добавка суперпластификатора САС способствует повышению пластичности смесей и не оказывает негативного влияния на прочность. Однако при повышенной дозировке шлама (20%) отмечается снижение эффективности комплексной добавки (шлам + САС), и повышение прочности в возрасте 14 и 28 сут составляет только 15 и 43% соответственно. Оптимальным количеством шлама и суперпластификатора в комплексной добавке является соответственно 10% и 1,0% от массы вяжущего. При этом достигается наибольшее повышение прочности цементно-песчаных растворов (до 80%). Следует отметить, что общее количество воды затворения в составах с добавками по отношению к контрольному составу не изменялось.

При увеличении концентрации тонкодисперсной фазы и сокращении количества воды расстояния между частицами вяжущего и микронаполнителя уменьшаются. Расчетами установлено, что при увеличении количества карбонатного шлама в цементно-песчаном растворе 1:2 до 15–20% средние значения расстояний между частицами цемента и шлама уменьшаются на 1–2 мкм, а расстояния между частицами песка возрастают на 2–3 мкм. Сближение частиц сопровождается уменьшением толщины водной прослойки на их поверхности, и на участках наибольшего сближения частиц создаются условия для образования кристаллизационных контактов между частицами. В наполненных цементных системах структура и прочность таких контактов будет определяться характером поверхности и химического взаимодействия микронаполнителя и вяжущего. Следует отметить, что лишь для некоторых видов цементов при совместном использовании карбонатного шлама и кремнеземсодержащих минеральных добавок отмечается резкое повышение прочности цементно-песчаных растворов, в то время как для цементно-песчаных растворов, в которых в качестве микронаполнителя использовался только карбонатный шлам, это не характерно. Подобное явление может быть объяснено высокой гидратационной активностью тонкодисперсной опки, размещающейся между более крупными частицами цемента и песка, в результате чего в поверхностном слое частиц микронаполнителя, содержащего активный кремнезем, при его взаимодействии с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в зонах высокого пересыщения возможно зарождение субмикрорекристаллов гидросиликатов кальция, осаждающихся на поверхности частиц вяжущего и микронаполнителя, сближенных до минимальных расстояний, а также в пустотах между частицами.

С целью определения характера влияния вида минеральных добавок, вводимых в цементно-песчаные растворы совместно с суперпластификатором САС, на прочность образцов была выполнена серия экспериментов на составах с Ц/П отношением 1:2. В качестве минеральных добавок были приняты карбонатный шлам и гранитная каменная мука, которые имеют близкие значения показателей удельной поверхности. Минеральные добавки вводились в виде водной суспензии с частью воды затворения. Образцы твердели в нормальных условиях. Установлено, что применение в составах цементно-песчаных растворов тонкомолотой гранитной каменной муки совместно с суперпластификатором САС позволяет в 4–5 раз повышать прочность образцов в ранние сроки твердения и на 50–60% в возрасте 28 сут.

С целью снижения количества используемой каменной муки, а следовательно и энергозатрат на помол прочных горных пород, наиболее целесообразным с точки зрения получения высоких показателей прочности цементно-песчаных растворов и

бетонов средних классов по прочности является совместное применение наполнителей средней прочности (карбонатные породы и техногенные шламы) и высокопрочных наполнителей. Подобные комплексные добавки при использовании в количестве 5–7% от массы цемента (каждая) совместно с суперпластификаторами при незначительном снижении водосодержания позволяют повышать прочность цементных материалов в 3–4 раза в ранние сроки твердения и на 40–50% — более поздние.

Исследованиями изменения диаметров расплыва суспензий минеральных добавок и цемента по микровискозиметру Суттарда установлено, что при дозировке суперпластификаторов САС 1,5% от массы сухого порошка наибольшее пластифицирующее действие и увеличение диаметра расплыва смеси достигается для гранитной каменной муки (20,7%). Для суспензий цемента и карбонатного шлама этот показатель возрастает на 11,5% и 15% соответственно по сравнению с составами без добавки суперпластификатора. Таким образом, каменная мука, полученная при помоле гранита, позволяет создавать в цементно-песчаных растворах в момент их приготовления и транспортировки лучшие реологические условия по сравнению с чисто цементно-песчаными растворами или их смесями с карбонатным шламом.

Наиболее рациональным способом повышения эффективности комплексных органо-минеральных модификаторов является применение смеси минеральных компонентов совместно с суперпластификаторами в составе одной комплексной добавки. В этом случае реализуется возможность не только уплотнения структуры и увеличения эффективности разжижителей, но и повышения прочности за счет различных механизмов активации твердения цементных систем: эпитаксиального наращивания гидратов на частицах микро-наполнителя как на затравках кристаллизации, а также за счет гидратационной активности кремнеземсодержащих тонкомолотых составляющих.

ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Гувалов А.А.

*Азербайджанский Архитектурно-Строительный Университет,
Баку, Азербайджанская Республика,
abbas.guvalov@akkord.az*

Создание бездефектной структуры цементного камня во многом стало возможным за счет применения суперпластифицирующих добавок (СП) в комбинации с тонкодисперсными добавками природного или техногенного происхождения. Как правило, наиболее высоких результатов можно достигнуть при использовании кремнеземистых добавок техногенного происхождения, которые характеризуются высоким содержанием аморфного кремнезема с развитой удельной поверхностью — микрокремнеземом (МК). Многими исследованиями [1-3] подтверждена эффективность совместного использования добавок МК и СП. Однако, несмотря на продолжительный опыт применения МК в производстве строительных материалов, результаты исследований последних лет показывают, что в бетонных технологиях его используют недостаточно. Основная проблема заключается в агрегации частиц SiO_2 в крупные и довольно прочные агрегаты. Длительное время сохраняясь в теле бетона в условиях повышенного содержания щелочных катионов, они способны участвовать в щелоче-силикатных реакциях, приводящих к возникновению разрушающих напряжений в структуре камня. Эта проблема может быть решена использованием высокодисперсной органо-минеральной добавки на основе природных вулканических пород Республики Азербайджана, получаемых совместным измельчением в водной среде