

ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ МИКРОКРЕМНЕЗЕМОМ

Гуриненко Н.С., магистр техн. наук (БНТУ)

Аннотация. В составы высокопрочного бетона (наряду с высокоэффективными пластификаторами) с целью уплотнения его структуры, как необходимого условия обеспечения высокой прочности, вводят микрокремнезем в дозировке (по разным данным) от 5% до 30% массы цемента, что существенно усложняет технологию приготовления бетона. В материале статьи показано, что равный эффект в обеспечении прочности цементного камня (бетона) может быть достигнут заменой традиционного микрокремнезема на ультрадисперсный аморфный микрокремнезем, при дозировке последнего на порядок меньше.

Введение. Важнейшей задачей современного бетоноведения является разработка способов целенаправленного формирования структуры бетона, обеспечивающей получение материала с заданными эксплуатационными свойствами при сочетании рациональности технологии производства и минимизации затрат. Развитие технологий бетона в последние десятилетия тесно связано с использованием «наномодифицирующих» добавок, представляющих собой твердофазные высокоактивные вещества и, в частности, микро- и наночастицы аморфного кремнезема [1 - 3], а также углерода (углеродные наноматериалы или УНМ) [4,5]. Учитывая высокую стоимость и ограниченность масштабов производства таких материалов в современных условиях можно предположить, что одной из наиболее перспективных областей использования их в технологии бетона может стать производство и применение высокопрочных бетонов. В основании технологического процесса производства бетона высокой прочности лежит изготовление материала, обладающего высокой плотностью, а также максимально насыщенного многофракционным, а кроме того прочным заполнителем, который создаст общий объемный каркас. В свою очередь необходимо формирование цементного камня высокой плотности, прочности и способности качественно «сцепляться» с поверхностью зерен заполнителей, создавая монолитность структуры бетона в целом. Эти условия в современной технологии обеспечиваются снижением водоцементного отношения (водосодержания) бетона за счет высококачественных пластифицирующих добавок (в частности, на основе поликарбоксилатов) и введением в состав тонкодисперсного аморфного кремнезема (или – микрокремнезема).

По классификации Ратинова-Розенберг [6] такие вещества относят к добавкам третьего класса (кристаллические затравки). Их эффективность известна (добавки-кренты) с 60-ых годов XX века и в наибольшей мере реализуется в современных условиях при использовании микрокремнезема ($S_{уд} \sim 30000 \text{ см}^2/\text{г}$) [7-10]. Однако при этом дозировка или расход данной добавки

составляет 5...10 % от массы цемента (МЦ) и, для обеспечения максимальных результатов, достигает 30 % от МЦ, что вызывает существенные сложности при приготовлении бетона, т.к. необходима дополнительная система введения данного вещества в состав.

В этой связи представляется перспективной замена данного материала на «ультрадисперсный» микрокремнезем (УДМК) ($S_{уд} \sim 3500000 \text{ см}^2/\text{г}$). Особенность и уникальность применения вещества УДМК, характеризующегося огромным потенциалом поверхности ультрадисперсных частиц, заключается в достижении (как это будет показано далее) положительного результата, выраженного ростом прочности цементного камня, при дозировках в десятых и даже сотых долях процента от массы цемента.

Сырьем для получения УДМК являются водные растворы силикатов натрия (жидкое стекло). При подкислении этих растворов (например, уксусной кислотой) формируются частицы SiO_2 нанодисперсных размеров. Если подкисление производить до слабощелочной среды, то образовавшиеся частицы SiO_2 коагулируют в рыхлые агрегаты. Осадок диоксида кремния отфильтровывают и промывают водой от соли. Полученную суспензию подают в распылительную сушилку. Полученный т.о. порошок аморфного кремнезема в технике известен как химически осажденный SiO_2 .

Известно [11-13], что прочность зоны контакта (переходной зоны) между цементным камнем и заполнителем меньше прочности самого цементного камня. Добавка в бетон аморфного кремнезема приводит к уплотнению структуры контактной переходной зоны за счет реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Одновременно, тонкодисперсные частицы УДМК могут служить «центрами кристаллизации» вокруг которых с меньшими затратами энергии, а значит – и в более высоком темпе, формируются кристаллогидратные новообразования – продукты взаимодействия клинкерных минералов цемента с водой. Являясь своеобразной «подложкой» мельчайшие частицы УДМК катализируют процесс формирования кристаллогидратной структуры в твердеющем цементном камне, что отражается в росте темпа «набора» прочности бетоном. Очевидно, так же что появление с первых минут этого взаимодействия [14 и др.] в жидкости щелочи вызовет развитие реакции с кремнеземом, что, в свою очередь, будет способствовать повышению скорости гидролиза и гидратации трех и двух кальциевого силиката клинкерной части цемента. Следует отметить, что связывание и перевод аморфным кремнеземом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нерастворимые гидросиликаты кальция требует исследований и оценки защитной способности высокопрочных бетонов по отношению к стальной арматуре, т.к. возможно ее снижение (из-за понижения с течением времени рН- фактора бетона), несмотря на рост его плотности.

Все это в совокупности и определяет роль УДМК в формировании более плотной и прочной структуры цементного камня и бетона в целом и необходимость его использования для получения бетона повышенной прочности. Особенностью его применения является проблема равномерного распределения добавок в объеме бетона при использовании десятых и сотых долей процента от массы цемента, т.к. добавка находится в твердом (порошкообразном) состоянии. Один из путей решения этой проблемы – использование высоко-

эффективных пластифицирующих добавок, молекулы вещества которых обладают способностью диспергирования частиц и обеспечивают условия для равномерного распределения тонкодисперсного нерастворимого в воде твердофазного УДМК.

Преследуя цель использования УДМК для получения высокопрочного бетона на начальном этапе исследовали влияние этой добавки на кинетику роста прочности цементного камня. Важнейшие результаты представлены в настоящем материале.

Методика и результаты исследований. В исследованиях использовали материалы со следующими характеристиками. В качестве вяжущего вещества использован портландцемент марки ПЦ 500 – по ГОСТ 10178, соответствующий классу СЕМ I 42,5 N по СТБ ЕН 197-1 (примерный минералогический состав: $C_3S \sim 58,4\%$, $C_3A \sim 5,57\%$, $C_2S \sim 18,9\%$, $C_4AF \sim 13,3\%$); $K_{нр} = 0,25$, со сроками схватывания: начало – 2ч 10 мин, конец – 3 ч 50 мин.

В качестве пластификатора использовали «Стахемент 2000» - это пластифицирующая добавка для бетонных смесей и растворов отечественного производства. По эффективности пластифицирующего действия относится к пластифицирующим добавкам I группы согласно СТБ 1112-98 (суперпластификаторы с повышенным водоредуцирующим эффектом). Сертификат соответствия требованиям СТБ 1112-98 «Добавки для бетонов» № ВУ /112 03.1.3 ГА 1764. В исследованиях использовали водный раствор добавки 35%-ой концентрации.

В качестве активной минеральной добавки аморфного SiO_2 использовали ультрамикрокрокремнезем, соответствующий ТУ 2168-002-14344269-09 «Ковелос» (диоксид кремния осажденный) с характеристиками, приведенными в таблице 1. Для затворения цемента использовали питьевую водопроводную воду.

Таблица 1 – Характеристики ультрамикрокрокремнезема

Показатель	Фактически
Внешний вид и цвет	Белый рыхлый порошок
Запах	Не выражен
Массовая доля диоксида кремния (в сухом остатке), %	98
Массовая доля воды, %	6
Массовая доля растворимого Fe, %	0,1
Массовая доля сульфатов, %	1,8
Площадь удельной поверхности, м ² /г	350
рН (5%-ная водная суспензия)	6,1
Насыпная плотность при 20°С, г/л	55

Целью настоящих исследований являлось определение оптимального расхода (дозировки) добавки УДМК в цемент с позиции роста прочности цементного камня.

На начальном этапе применительно к используемому цементу была определена наиболее рациональная дозировка «гиперпластификатора» как по критерию снижения величины водосодержания (сохраняя постоянной конси-

стенцию цементного теста нормальной густоты), так и по критерию изменений прочности цементного камня в возрасте 28 суток. На этом основании для дальнейших исследований принята дозировка «Стахемент 2000» (раствор 35%-ой концентрации) в количестве 1% жидкости от массы цемента (т.е. ~ 0,35% по сухому веществу).

При проведении экспериментов изготавливали образцы (20x20x20мм) из цементного теста консистенции нормальной густоты (водосодержание соответствовало В/Ц ~ 0,2; нормальная густота цемента 25%. Образцы изготавливали в многоячеековых формах (по 18 штук), уплотняя цементное тесто на встряхивающем столике (25 раз). Одна партия серий образцов цементного камня твердела до распалубки в условиях гидроизоляции (герметично укрыты полиэтиленовой пленкой) в течении 24ч до момента испытаний находилась в стандартизированных нормально-влажностных условиях ($\phi \geq 90\%$, $t = 20 \pm 3^\circ\text{C}$). Другая партия серий образцов подвергалась предварительному разогреву до $t = 30 \dots 40^\circ\text{C}$ и затем твердела до распалубки в условиях теплоизоляции (утепляли пенопластом, $\delta = 40$ мм); через сутки образцы распалубливали и затем хранили в НВУ, как и предыдущую партию.

Условия твердения в первые 24 ч с подогревом до $t \leq 40^\circ\text{C}$ приняты, во-первых, для сравнения с нормально-влажностными, а, во-вторых, с учетом рекомендаций по режимам твердения высокопрочных бетонов, обеспечивающим рост их прочности при последующем твердении [5].

На рисунках 1 - 3 представлены результаты испытаний в виде графических зависимостей, отражающих изменения прочности цементного камня во времени в зависимости от дозировки аморфного SiO_2 (УДМК) относительно массы цемента в сочетании с неизменной дозировкой пластификатора без начального нагрева (рис. 1, а) и б) и рис. 3) и с начальным нагревом до $t = 30 \dots 40^\circ\text{C}$ (рис. 2, а) и б)). Их анализ показывает наличие общей тенденции роста прочности цементного камня с введением в цементное тесто (вместе с водой затворения) аморфного кремнезема.

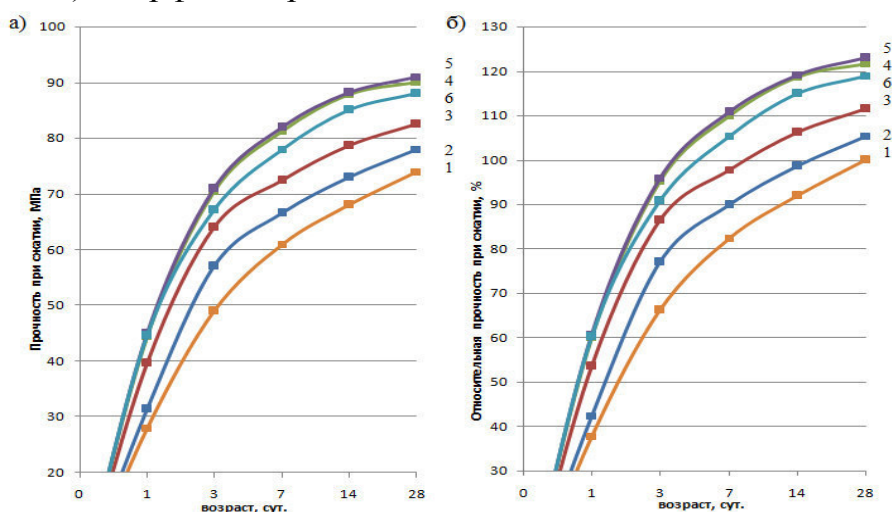


Рисунок 1 – Тенденция роста прочности цементного камня в нормально-влажностных условиях (а – на сжатие в МПа; б– тоже в %) №1-без добавки, №2 - 1%St2000, №3 - 0,1% SiO_2 + 1%St2000, №4 - 0,5% SiO_2 + 1%St2000, №5 - 0,75% SiO_2 + 1%St2000, №6 - 1% SiO_2 + 1%St2000

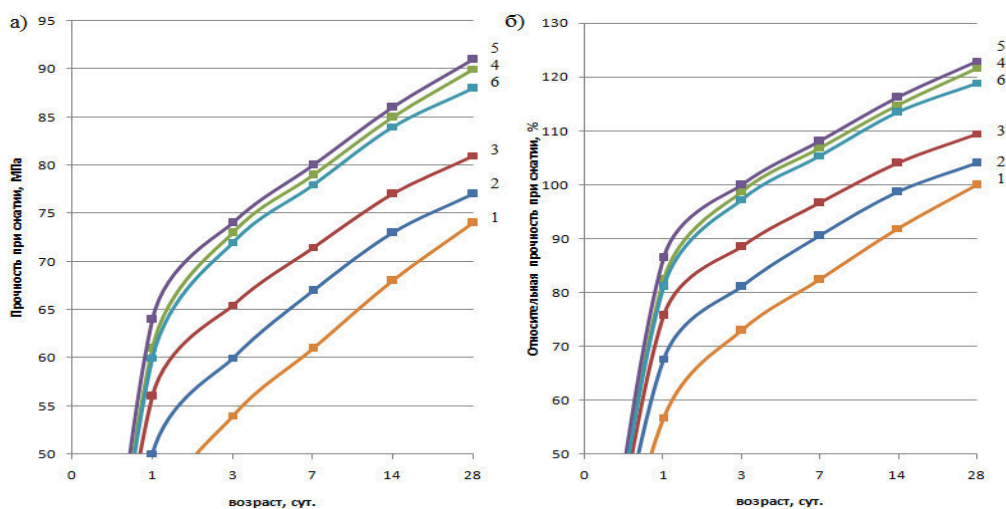


Рисунок 2 – Тенденция роста прочности цементного камня с нагревом $\leq 40^{\circ}\text{C}$ (а – на сжатие в МПа; б – то же в %) №1-без добавки, №2 1%St2000, №3 - 0,1%SiO₂ + 1%St2000, №4 - 0,5%SiO₂ + 1%St2000, №5 - 0,75%SiO₂ + 1%St2000, №6 - 1%SiO₂ + 1%St2000

Очевиден (рис. 1 и 2) эффект кратковременного низкотемпературного ($\leq 40^{\circ}\text{C}$) подогрева с последующим медленным «остыванием - твердением» в первые 1...3 суток. Важно, что ускорение роста прочности цементного камня в начальные сроки не вызвало её снижения к проектному возрасту (28 суток), при последующем твердении в нормально-влажностных условиях. Это обеспечивает возможность форсирования твердения бетона (при необходимости) в условиях производства изделий (конструкций) без ухудшения его физико-механических свойств в более поздние сроки твердения.

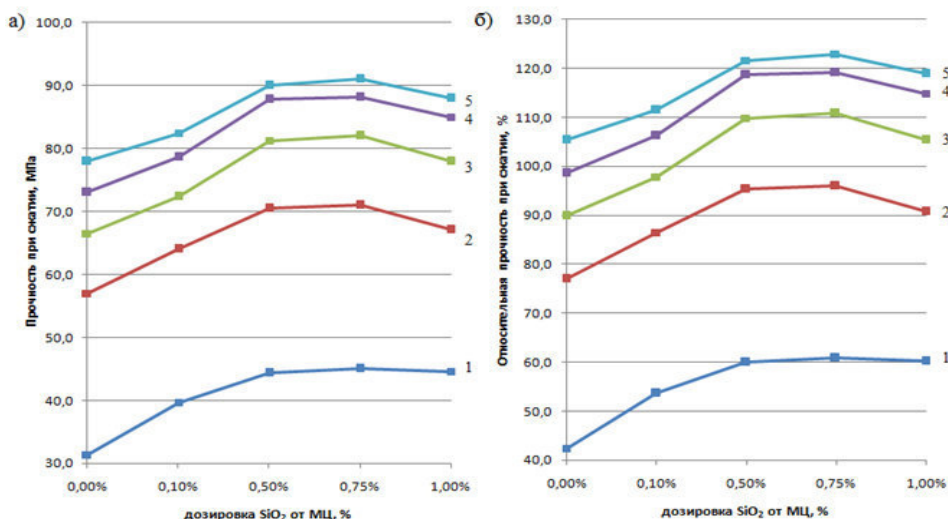


Рисунок 3 – Влияние дозировки SiO₂ на прочность цементного камня (а – на сжатие в МПа; б – то же в %) в возрасте №1-1 суток, №2 – 3 суток, №3 – 7 суток, №4 – 14 суток, №5 – 28 суток (нормально-влажностные условия твердения)

Выявлен оптимум расхода (дозировки) добавки УДМК, составляющей 0,5...0,75% от массы цемента (рис. 3 а - б), за пределами которого её эффективность, отражённая в росте прочности цементного камня, не возрастает или даже снижается.

Заключение. Приведенные в материале статьи данные и результаты сопоставления эффективности аморфного УДМК и «классического» микрокремнезема (дозированного в бетон в количестве 5...10% от МЦ) явились основанием для проводимых в настоящее время исследований с бетоном прочностью ≥ 100 МПа с целью совершенствования технологии его получения. В частности, обосновывается переход от использования «МК» к введению бетон «УДМК», что упрощает процесс его приготовления. Одновременно оцениваются структурно-морфологические изменения в цементном камне под влиянием вещества ультрадисперсного микрокремнезема, обеспечивающее рост его прочности, и влияние на свойства высокопрочного бетона. Информацию о результатах исследований автор планирует предоставить в последующих публикациях.

Литература. 1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2006. – с. 336. 2. Чернышов, Е.М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. № 5, 2008, с. 30-32. 3. Сергеева О.В., Рахманов С.К. Введение в нанохимию. Минск, БГУ. 2009. – с. 176. 4. Жданюк С.А. Нанотехнологии в строительном материаловедении: реальность и перспективы / С.А.Жданюк, Б.М. Хрусталева, Э.И. Батяновский, С.Н. Леонович // Журнал «Вестник БНТУ» № 3, 2009. – С. 5-22. 5. Батяновский Э.И. Особенности технологии бетона прочностью 100-150 МПа с углеродными наноматериалами / Э.И. Батяновский, В.Д. Якимович, П.В. Рябчиков // Журнал «Строительная наука и техника». - № 2, 2012. С. 59-67. 6. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с. 7. Вавржин Ф., Крмча Р. Химические добавки в строительстве. – М.: Стройиздат, 1964. – 288 с. 8. Ma, J. Ultra High Performance Self Compacting Concrete/ j.Ma, j.Dietz // LACER № 7. 2002. 9. Каприелов С.С. и др. Уникальные бетоны и технологии в практике современного строительства России/В сб. тр. Проблемы соврем.бет. и ж/бетона. – Мн.: Стринко, 2007. – С. 105-120. 10. Чернышов Е.М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерным и частицами кремнезема (вопросы теории и приложения/ Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. № 5, 2008. – С. 30-32. 11. Scrivener, Karen L, Crumie, Alison K., Pratt, P.L. A Study of the Interfacial Region between Cement Paste and Aggregate in Concrete //Bond.CementitiousCompos.:Symp., Boston, Mass., Dec. 2 - 4, 1987. - Pittsburgh (Pa), -1988. -p.87 - 88. 12. Wang Jia. Investigation of structure and properties of the Interfacial Zone between Lime Aggregate and Cement Paste. //J. Chin. Silic.Soc., 1987, N2.- p. 114-121. 13. Detwiler Rachel J., Monteiro Paulo J.M., Wenk Hans-Rudolf, ZhongZengqiu. Texture of Calcium Hydroxide near the Cement Paste-Aggregate Interface //Cem.AndConcr.Res., 1988, M5, - p.823 – 829. 14. Батяновский Э.И. Основы технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий и конструкций с применением сухих бетонных смесей: Дис. д-ра. техн. наук: БНТУ. – Минск, 2002. – 351 с.