

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА И ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ В ВИДЕ МОЛОТОГО ГРАНИТНОГО ОТСЕВА

PROPERTIES OF CEMENT AND CEMENT STONE WITH FINELY MILLED MINERAL ADDITIVES SUCH AS GRANITE SCREENINGS

Эдуард Иванович БАТЯНОВСКИЙ,
доктор технических наук,
профессор,
заведующий кафедрой
"Технология бетона и строительные
материалы"
Белорусского национального
технического университета

Александр Алексеевич ДРОЗД,
кандидат технических наук,
заведующий сектором НИИЛ
бетона и строительных
материалов
Белорусского национального
технического университета

**Алексей Владимирович
СМОЛЯКОВ,**
инженер НИИЛ бетона и
строительных материалов
Белорусского национального
технического университета

В статье рассматривается проблема эффективного использования гранитного отсева РУПП "Гранит", образующегося в виде побочного продукта при дроблении исходной горной породы на заполнители для бетона, в качестве минеральной добавки в цементные бетоны и растворы.

The article deals with the issue of effective utilization of granite screenings, being a by-product of the rock grinding process at the "Granit" RUPE, as a mineral additive for cement concrete and mortars.

ВВЕДЕНИЕ

В статье изложены результаты экспериментальных исследований влияния продукта помола гранитного отсева РУПП "Гранит" (г. Микашевичи Брестской области) на стандартизированные физико-технические свойства цемента (нормальную плотность, сроки схватывания, равномерность изменения объема, прочность (активность) при водном твердении и пропаривании) при содержании минеральной добавки в пределах 0 %–50 % от массы цемента, а также ее влияние на структурно-морфологические изменения продуктов гидратации клинкерных минералов в затвердевшем цементном камне.

Использование в строительстве тонкодисперсных добавок с целью экономии цемента, регулирования свойств бетонных смесей и бетона является одним из наиболее старых технологических приемов, который применяют в строительной практике с глубокой древности и по настоящее время [1–16].

В основном минеральные добавки естественного или искусственного происхождения используют для улучшения связности, снижения эффекта расслоения высокоподвижных и литых смесей, повышения удобоукладываемости "тощих" бетонных смесей и "разбавления" высокоактивных цементов, чтобы избежать излишнего их расхода в низкопрочных бетонах.

Кроме этого, введение минеральных добавок, особенно в гидротехнических бетонах, преследует также и другие цели: повышение плотности и водонепроницаемости бетона, повышение его стойкости к выщелачиванию и действию агрессивных вод, снижение тепловыделения и изменение его кинетики за счет замены части портландцементного клинкера менее активной или инертной минеральной составляющей, а также подавления реакции между щелочью цемента и кремнеземом заполнителей и др.

Многоцелевое назначение минеральных добавок предопределило большое их разнообразие, включая как инертные добавки — тонкомолотые песок, известняк, до-

ломит, а также бентонит, лесс — так и активные, вступающие во взаимодействие с продуктами гидратации цемента, так называемые пуццоланические или активные гидравлические добавки — трасс, опока, трепел, диатомит, глиежи, сиштоф, золы ТЭЦ, кислые шлаки, — или же добавки, способные к самостоятельному твердению, такие как основные шлаки и некоторые золы ТЭЦ.

В современных условиях строительства с применением литевой технологии высокопрочных бетонов [9, 10, 17–19] тонкодисперсные минеральные вещества вводят в их состав с двойной целью.

Во-первых, в качестве "добавок-затравок" или "готовых" центров кристаллизации, ускоряющих и интенсифицирующих процессы "гидратация — твердение" цемента и "формирование структуры — упрочение" цементного камня [5, 7, 9, 10, 17–19]. Процесс образования новых фаз в цементном тесте, как следствие реакции клинкерных минералов вяжущего с водой, является энергетически невыгодным, затратным, требующим от реагирующей системы "цемент — вода" выполнения работы некоего определенного уровня. Введение в эту систему тонкодисперсного твердофазного вещества, имеющего близкую химическую природу, например, частиц микрокремнезема (или содержащих аморфный SiO_2 метакаолина, молотых доменных кислых шлаков или зол-уноса), способно понизить энергетический порог начала структурообразования и активизировать процесс формирования новых фаз из продуктов гидратации цемента. В свою очередь это приводит к понижению концентрации раствора из ионов клинкерных минералов в жидкости, окружающей зерна цемента, и сопровождается ускорением и углублением процесса его гидратации. В результате возрастает количество новообразований и проявляется эффект повышения плотности (организованности) формирующейся коагуляционной структуры цементного теста, а на этой основе — роста плотности и прочности цементного камня, повышение темпа твердения и роста плотности и прочности бетона в целом.

Во-вторых, несмотря на значительное объемное содержание цементного теста в литых бетонных смесях (расход цемента преимущественно составляет 500–650 кг на 1 м³ бетона), его консистенция такова, что не может обеспечить "взвешивающую" способность по отношению к зернам крупного заполнителя, предотвратить их седиментацию и эффект расслоения бетона. С целью минимизации этого явления в состав бетона вводят стабилизирующие (структурирующие цементное тесто-гель) минеральные тонкодисперсные вещества в виде "каменной (базальтовой, песчаной, доломитовой или иной) муки".

В технологии бетона традиционного общестроительного назначения отмеченные эффекты активации цемента и стабилизации структуры цементного теста (геля) могут проявиться при введении в вяжущее минерального вещества в виде тонкодисперсной (молотой) горной породы, как это было показано в исследованиях ряда авторов [8, 13, 14], применительно к иным силикатосодержащим горным породам — диабазу и базальту. Учитывая, что в гранитной породе отсева содержание SiO₂ составляет более 65 % по массе, есть основания предположить возможность проявления подобного эффекта от минеральной добавки на его основе. Материал данной статьи отражает результаты исследований по реализации этой гипотезы с целью определения направлений рационального использования гранитного отсева в строительном производстве.

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Влияние минеральной добавки — порошкообразного продукта помола гранитного отсева (основные свойства которого приведены в [20]) — на свойства вяжущего исследовали по стандартным методикам испытаний цемента (ГОСТ 310.0-5-88) при определении нормальной плотности, сроков схватывания, равномерности изменения объема и активности. Прочность цементного камня с различными дозировками (0 %–50 % от массы цемента) минеральной добавки (далее — добавки) определили при твердении в нормальных условиях (температура $t \sim 17$ °С–20 °С; относительная влажность $\varphi \geq 90$ %) и после пропаривания.

Далее приведены результаты экспериментов, сопровождаемых кратким анализом. Обобщение полученных значений экспериментальных исследований и выводы по практическому использованию их результатов будут сделаны после накопления данных о влиянии добавки на важнейшие свойства конструктивных бетонов: прочность; деформативность; водо-, соле-, морозостойкость; сохранность стальной арматуры в бетоне и др.

Физико-технические характеристики цемента и добавки

В экспериментах использовался портландцемент ПРУП "Кричевцементношифер" номинальной марки М500-Д0 с характеристиками, приведенными в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика цемента	Активность $R_{ц}$, МПа	Коэффициент нормальной плотности цементного теста $K_{нр}$, доли ед.	Объемная плотность цемента $\rho_{ц}^0$, кг/м ³	Плотность цемента $\rho_{ц}$, кг/м ³	Равномерность изменения объема	Удельная поверхность $S_{уд}$, см ² /г
Значение	46,7	0,28	1090	3100	Норма	2980

Добавку готовили помолом в шаровой мельнице навесок (5 кг) гранитного отсева, предварительно высушенных до остаточной влажности не более 0,5 % (определена для высушенного отсева, хранившегося в помещении лаборатории при температуре $t \sim 18$ °С и относительной влажности $\varphi \sim (60 \text{ \%} - 70 \text{ \%})$ "навалом" в открытой емкости).

Для экспериментов отбирались пробы порошка с удельной поверхностью: $S_{уд} \sim 3000$ см²/г (0,5 ч помола); $S_{уд} \sim 6000$ см²/г (1 ч 45 мин помола); $S_{уд} \sim 9000$ см²/г (3 ч 45 мин помола). Характеристики добавки для различных $S_{уд}$ приведены в таблице 2. Удельная поверхность цемента и добавки определялась с помощью прибора типа "ПСХ".

Нормальная густота цемента с добавкой

В таблице 3 приведены данные экспериментального определения (по ГОСТ 310.3-88 с помощью прибора Вика) коэффициента нормальной густоты цементного теста $K_{нр}$ (водоцементного отношения) в зависимости от количества введенной добавки с различной удельной поверхностью. Для цемента с $S_{уд} \sim 3000$ см²/г без наличия добавки коэффициент $K_{нр}$ принимался равным 0,28.

Из данных эксперимента следует, что введение в цемент с $K_{нр} \sim 0,28$ вещества добавки, характеризующейся меньшей водопотребностью, коэффициент нормальной густоты смешанного вяжущего снижается; при этом на более значительную величину для добавки с $S_{уд} \sim 3000$ см²/г, которая характеризуется меньшим значением собственной водопотребности.

При измельчении добавки до 6000–9000 см²/г ее водопотребность возрастает, как результат увеличения удельной поверхности при соответствующем росте ее электростатического потенциала, который характеризует адсорбционную способность поверхности твердой фазы. Вследствие этого величина $K_{нр}$ добавки приближается по значению к $K_{нр}$ цемента и в меньшей степени влияет на изменение водопотребности смешанного вяжущего.

Сроки схватывания

Изменение сроков схватывания определяли по стандартной методике ГОСТ 310.3-88 с помощью прибора Вика на тесте нормальной густоты. Данные, приведенные в таблице 4, свидетельствуют о том, что введение в цемент добавки в виде тонкомолотой гранитной породы несколько увеличивает сроки схватывания как с ростом ее дозировки, так и тонкости помола. Данное явление связано с соответствующим уменьшением доли клинкерной составляющей в смешанном вяжущем, вступающей во взаимодействие с водой. Как известно [21], результатом этого взаимодействия на начальном этапе является физико-химическое связывание воды продуктами гидролиза и гидратации клинкерных минералов и поверхностью других твердофазных компонентов бетона, что составляет физическую сущность процесса схватывания цементного теста и бетона. Поэтому уменьшение доли активной составляющей в смешанном вяжущем сопровождается увеличением времени схватывания цемента.

Таблица 2

Удельная поверхность порошка $S_{уд}$, $см^2/г$	Плотность			$K_{нг}$, доли ед.
	объемная ρ^0 , $кг/м^3$	в виброуплотненном состоянии $\rho^в$, $кг/м^3$	ρ , $кг/м^3$	
3000	0,95	1,21	2,72	0,18
6000	0,93	1,21	2,74	0,20
9000	0,92	1,20	2,75	0,25

Таблица 3

Удельная поверхность добавки $S_{уд}$, $см^2/г$	Значение $K_{нг}$ при количестве добавки, % от массы цемента				
	0	10	20	30	50
~ 3000	0,18	0,24	0,22	0,20	0,19
~ 6000	0,20	0,27	0,25	0,22	0,22
~ 9000	0,25	0,27	0,26	0,25	0,25

Таблица 4. Изменение сроков схватывания

Количество вяжущего и введенной добавки, % от массы цемента		Удельная поверхность добавки $S_{уд}$, $см^2/г$	$K_{нг}$ цементного теста и смешанного вяжущего, доли ед.	Сроки схватывания, час – мин	
Цемент	Добавка			Начало	Конец
100	0	–	0,28	2 – 40	3 – 55
90	10	3000	0,24	2 – 40	4 – 05
80	20	3000	0,22	2 – 52	4 – 18
70	30	3000	0,20	3 – 06	4 – 30
50	50	3000	0,19	3 – 19	4 – 39
50	50	6000	0,22	3 – 28	4 – 55
50	50	9000	0,25	3 – 44	5 – 15

Таблица 5

Количество вяжущего и введенной добавки, % от массы цемента		Удельная поверхность добавки $S_{уд}$, $см^2/г$	$K_{нг}$ цементного теста и смешанного вяжущего, доли ед.	Относительная прочность цементного камня, %
Цемент	Добавка			
100	0	–	0,28	100
90	10	3000	0,24	108
80	20	3000	0,22	118
70	30	3000	0,20	102
50	50	3000	0,19	94
80	20	6000	0,25	102
50	50	6000	0,22	95
80	20	9000	0,26	105
50	50	9000	0,25	92

* По 6–12 образцов каждой серии здесь и далее.

Равномерность изменения объема

Проверка данного показателя по методике ГОСТ 310.3-88 (п. 3), т. е. с пропариванием "лепешек" из теста нормальной густоты проверяемого вяжущего, показала, что введение в цемент до 50 % от его массы добавки молотого гранитного отсева не вызывает неравномерности изменений объема. Одновременно, при дозировках добавки более 30 % от массы цемента, и особенно для $S_{уд} \sim 9000-6000 \text{ см}^2/г$, нарастает проявление усадочных трещин по центральной части образцов. То есть там, где образцы цементного камня имеют наибольшую толщину, в большей мере проявляются и усадочные деформации. Эти данные закономерно соотносятся с выявленным ростом водопотребности смешанного вяжущего и увеличением сроков его схватывания с повышением дозировки и тонкости помола вещества добавки сверх оптимальных значений.

Эффективность при пропаривании

Методика определения эффективности чистого цемента и смешанного вяжущего при пропаривании включала изготовление образцов (размерами $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$) из теста нормальной густоты и пропаривание их в металлических многоячеековых формах в бачке над нагреваемой и кипящей водой по режиму: выдержка — 2 ч; нагрев — примерно 3 ч; кипячение — 6 ч и остывание в бачке до испытаний. Общий цикл составлял 20–22 ч, но не более 24 ч вместе с испытаниями.

В таблице 5 приведены данные об относительной прочности пропаренного цементного камня, полученного на чистом цементе, при различных дозировках и тонкости помола добавки. Из результатов* испытаний следует, что введение добавки с $S_{уд} \sim 3000 \text{ см}^2/г$ не только не снижает прочность пропаренного цементного камня, но и в дозировке до 20 %–30 % от массы цемента способствует ее росту. При этом оптимум приходится примерно на дозировку добавки, равную 15 %–20 %; увеличение дозировки (свыше 20 %) сопровождается вначале замедлением роста, а затем и снижением прочности пропаренного цементного камня из смешанного вяжущего, в сравнении с образцами, изготовленными на чистом цементе.

С увеличением тонкости помола (удельной поверхности) до $S_{уд} \sim 6000-9000 \text{ см}^2/г$ эффективность добавки снижается уже при 20 %-ной дозировке от массы цемента. Это, очевидно, связано с ростом водопотребности вещества добавки при соответствующем увеличении истинного водоцементного отношения цементного теста, приходящегося на клинкерную часть смешанного вяжущего, что сопровождается ростом общей пористости цементного камня и отражается в снижении его прочности. Наблюдаемая общая тенденция снижения прочности цементного камня при дозировке добавки ($S_{уд} \sim 3000-9000 \text{ см}^2/г$) сверх 30 % от массы цемента, связана с "закритическим" количеством вводимого в цемент дисперсного неактивного вещества.

Очевидно, что положительный эффект от наличия в добавке высокодисперсного SiO_2 , который проявляется при ее введении в количестве 10 %–20 % от массы цемента, при "передозировке" добавки не может компенсировать отрицательные эффекты от снижения количества реакционноактивной клинкерной составляющей в смешанном вяжущем при одновременном росте истинного водоцементного отношения приготовленного на нем цементного теста. Этот вывод подтверждают результаты определения прочности цементного камня, твердевшего в естественных условиях.

Прочность цементного камня, твердевшего в естественных условиях

Образцы (2x2x2 см) цементного камня, изготовленные из теста нормальной густоты, приготовленном на цементе и смешанном вяжущем, до распалубки через 24 ч твердели в формах, укрытых полиэтиленовой пленкой, а в более поздние сроки (до 28 сут) — в герметичных полиэтиленовых мешках при температуре окружающей среды $t \sim (17\text{ }^{\circ}\text{C} - 20\text{ }^{\circ}\text{C})$ и относительной влажности $\varphi \geq 90\%$.

Результаты испытаний образцов цементного камня естественного твердения по пределу прочности на сжатие, приведенные в таблице 6, подтверждают общие закономерности, установленные при испытаниях образцов-аналогов после пропаривания. Так, для добавки с $S_{уд} \sim 3000\text{ см}^2/\text{г}$ прочность цементного камня на смешанном вяжущем растет (относительно прочности образцов из "чистого" цементного камня) до дозировки добавки 15%–20% от массы цемента в течение всего исследуемого периода до 28 сут твердения. С увеличением $S_{уд}$ добавки до 6000–9000 $\text{см}^2/\text{г}$ эффект сохраняется только в первые сутки твердения, а затем прочность образцов снижается. Увеличение дозировки добавки (свыше 30% от массы цемента) однозначно приводит к замедлению роста и последующему снижению прочности образцов

Таблица 6

Возраст образцов, сут	Вяжущее и удельная поверхность добавки $S_{уд}$, $\text{см}^2/\text{г}$	Значение прочности цементного камня, МПа, при количестве добавки, % от массы цемента				
		0	10	20	30	50
1 сут (24 ч)	Цемент	29,2	–	–	–	–
	3000	–	38,1	43,2	35,0	19,9
	6000	–	34,4	30,0	28,8	16,4
	9000	–	33,1	32,1	27,5	15,1
3 сут	Цемент	38,8	–	–	–	–
	3000	–	43,3	49,8	44,0	32,5
	6000	–	38,0	36,5	33,1	28,2
	9000	–	40,1	42,8	33,8	29,0
7 сут	Цемент	50,5	–	–	–	–
	3000	–	54,7	60,8	52,8	39,3
	6000	–	49,1	49,0	43,5	30,0
	9000	–	49,9	44,0	45,3	30,8
28 сут	Цемент	66,5	–	–	–	–
	3000	–	70,1	79,8	66,6	42,7
	6000	–	66,0	67,4	59,4	38,0
	9000	–	65,3	65,5	55,1	39,4

Таблица 7

Количество добавки ($S_{уд} \sim 3000\text{ см}^2/\text{г}$), % от массы цемента	Прочность цементно-песчаного раствора на растяжение при изгибе, при твердении				Прочность цементно-песчаного раствора на сжатие, при твердении			
	В воде		После пропаривания		В воде		После пропаривания	
	МПа	%	МПа	%	МПа	%	МПа	%
0	6,2	100	4,6	74,2	48,5	100	36,6	75,5
10	6,3	102	4,8	78,0	51,9	107,0	38,8	80,0
15	6,45	104	5,1	82,0	54,6	112,6	42,7	88,0
20	6,2	100	4,5	72,6	52,7	108,7	40,0	82,5
30	5,8	93,5	4,0	64,5	45,0	92,8	33,5	69,1

цементного камня из смешанного вяжущего, что соответствует общей тенденции и согласуется с ранее выявленными закономерностями изменения прочности образцов пропаренного цементного камня, так как в основе явления одни и те же причины, рассмотренные в предыдущем параграфе.

Активность цемента

Активность цемента определяли по стандартной методике (ГОСТ 310.2-88) и при пропаривании образцов-балочек аналогичного состава (вяжущее — 500 г; песок стандартный — 1500 г; водоцементное (общее) отношение В/Ц $\sim 0,4$) по ранее приведенному режиму.

На основании проведенных исследований прочности цементного камня для последующих экспериментов использовалась добавка в виде молотого (до $S_{уд} \sim 3000\text{ см}^2/\text{г}$) гранитного отсева, как наиболее рациональный ее вариант по выявленной эффективности при введении в цемент, так и по энергозатратам и времени помола.

Результаты испытаний по пределу прочности на сжатие половинок образцов-балочек (160x40x40 мм) водных условий твердения (возраст 28 сут) и пропаренных (через 24 ч после изготовления) приведены в таблице 7 в виде ее абсолютных и относительных значений, приняв за 100% прочность (активность) раствора на "чистом" цементе при водном твердении образцов.

Анализ полученных данных в целом подтверждает общую тенденцию положительного влияния свежемолотой добавки из гранитного отсева на активность цемента в дозировках до 15%–20% от его массы. При этом наибольший эффект роста прочности цементно-песчаных образцов (водного твердения и пропаренных) как на растяжение при изгибе, так и на сжатие половинок "образцов-балочек" соответствует дозировке добавки, равной примерно 15%. Вместе с тем, сопоставление данных, отражающих изменения прочности раствора на сжатие с таковыми на растяжение при изгибе (при прочих равных условиях), выявляет определенную тенденцию в их соотношении. В частности, прирост прочности на растяжение при изгибе менее значителен, а ее снижение — резче и глубже в сравнении с изменениями прочности на сжатие и начинается с дозировки добавки в 20% от массы цемента, при которой прочность на сжатие образцов с добавкой еще превышает прочность раствора на цементе без добавки.

По мнению авторов, это явление связано с влиянием вещества добавки на качество сцепления (энергию связи) цементного камня с поверхностью зерен заполнителя в растворе (бетоне), оценка которого в специальной научно-технической литературе [1–8, 13–15] отсутствует. Логично предположить, что (кроме ранее отмеченных для цементного камня отрицательных эффектов, связанных с ростом относительного водосодержания и пористости, приводящих к снижению его прочности при увеличении дозировки добавки сверх 20% от массы цемента или с повышением тонкости ее помола более $S_{уд} \sim 3000\text{ см}^2/\text{г}$) в растворе (или бетоне)

дополнительно сказывается отрицательный эффект от снижения сил сцепления цементного камня на смешанном вяжущем с поверхностью зерен заполнителя, так как вещество добавки не реакционноспособно и не образует новых фаз, за счет которых возникают эти силы. Поэтому, если условно оценить 100 %-ными площадь контакта и качество сцепления "чистого" цементного камня с поверхностью зерен заполнителя, то при дозировке добавки в 20 % (и равенстве $S_{уд}$ добавки и цемента) примерно на эту же величину уменьшится площадь контакта поверхности заполнителя с активной клинкерной составляющей в смешанном вяжущем и, соответственно, уменьшатся силы их взаимодействия (сцепления), роль которых в обеспечении прочности бетона общеизвестна.

Этот вывод подтверждается общей тенденцией изменения прироста прочности на сжатие образцов из цементно-песчаного раствора в сравнении с данными для цементного камня (см. таблицы 5 и 6), составившими при дозировке добавки в 20 % от массы цемента соответственно 8 %–9 % и 15 %–20 %. А поскольку прочность бетона на растяжение в большей мере зависит от качества сцепления поверхности зерен заполнителя с цементным камнем, чем прочность на сжатие, то (при прочих равных условиях) ее снижение при ухудшении качества сцепления за счет введения в цемент неактивного вещества более значительно, что и подтверждают результаты экспериментов (см. таблицу 7). Можно предположить, что их развитие при испытаниях бетонов с крупным заполнителем обеспечит возможность не только качественной, но и количественной оценки влияния данного явления на прочностные характеристики бетона.

Структурно-фазовые изменения цементного камня с добавками

Результаты экспериментов, свидетельствующие о росте прочности цементного камня с добавкой измельченного гранитного отсева при $S_{уд} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ в дозировке до 30 % от массы цемента, могут быть связаны с активизирующим воздействием тонкодисперсных частиц SiO_2 на процессы твердения цементного камня. С целью подтверждения этой гипотезы был выполнен комплекс исследований с помощью "ДТА-анализа" и рентгенофазового анализа. Во всех случаях исследования выполняли в сравнительном варианте, испытывая пробы измельченного до порошкообразного состояния чистого цементного камня и камня с добавкой (от 0 % до 50 % от массы цемента), твердевших в одинаковых условиях (нормальновлажностные и пропаривание по ранее приведенному режиму) равное время — 28 сут и 24 ч, соответственно, — и испытанных предварительно на сжатие (см. таблицы 5 и 6).

Предварительными исследованиями, результаты которых приведены в статье [20], было установлено, что температурные воздействия на вещество гранитного отсева не вызывают характерных реакций, отражающих термическую активность. Это подтверждается достаточной прямолинейностью (без экстремумов) следующих графиков: "ДТА" (отражение наличия эндотермического или изотермического превращения), "ТГ" (изменение веса пробы), "ДТГ" (скорость изменения процесса потерь веса пробы) при равномерном нарастании температуры в диапазоне 15 °С–950 °С (график "Т"). На основании изложенного можно утверждать, что вещество гранитного отсева при испытаниях не окажет влияния на результат анализа за счет собственных физико-химических превращений.

На рис. 1 и 2, соответственно, выборочно приведены дериватограммы (прибор-дериватограф Q-1500Д) термического разложения проб (в возрасте 28 сут) "чистого" цементного камня и содержащего 30 % добавки от массы цемента. Очевидно, что общий характер графиков "ТГ" (изменение веса), "ДТГ" (скорость изменения веса) и "ДТА" (термическое превращение) не изменяется и дополнительных экстремумов не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии дополнительных химических превращений под влиянием вещества добавки на цемент, продуктов гидратации цемента и его новообразований. Вместе с тем, имеются отличия в графиках "ТГ" и "ДТГ", которые в результате отражаются в расширении оснований пиков (и площади пиков) на графике "ДТА" в диапазоне температур низких (до 150 °С), средних (400 °С–480 °С) и высоких (700 °С–800 °С), что свидетельствует об увеличении времени испарения физически и химически связанной воды и разложения разнообразных продуктов гидратации цемента с добавкой. Это свидетельствует, в частности, об увеличении количества разлагающихся новообразований в пробах цементного камня с добавкой без изменения их морфологии (состава).

На рис. 3 и 4 представлены записи дифрактограмм (получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7) идентичных (исследованных дериватографическим методом) проб "чистого" цементного камня и цементного камня с добавкой в возрасте 28 сут.

Оценка характеристических пиков рентгеновского сектора приведенных и всех исследованных проб затвердевшего цементного камня показывает, что они присущи одним и тем же кристаллогидратным новообразованиям во всех случаях. Визуальное отличие и большая "насыщенность" дифрактограммы цементного камня с добавкой молотого отсева связаны с присутствием ее вещества и дополнением рентгеновского спектра данного цементного камня спектром вещества гранитного отсева (определено до проведения основного эксперимента).

На этом основании можно сделать вывод, дополняющий результаты дериватографических испытаний, об отсутствии изменений морфологии продуктов гидратации цемента и соответствующих химических реакций под влиянием вещества добавки из гранитного отсева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценка результатов исследований по данным, приведенным в материале статьи, позволяет сделать следующие выводы.

- 1 Выявлено, что минеральная добавка в виде молотого гранитного отсева в оптимальной дозировке не ухудшает стандартизированных свойств клинкерного цемента и может быть рекомендована к применению в этом качестве в дозировке до 15 %–20 % от массы цемента при получении вяжущего с минеральной добавкой.
- 2 Установлено, что минеральная добавка из гранитного отсева не изменяет морфологию новообразований в цементном камне, то есть не проявляет химической активности по отношению к продуктам гидролиза и гидратации клинкерных минералов. В основе выявленного эффекта роста прочности цементного камня с добавкой лежит физико-химический процесс, сопровождающийся формированием большего количества традиционных кристаллогидратных новообразований (благодаря наличию в минеральной добавке ультрадисперсных частиц кремнезема), более плотной

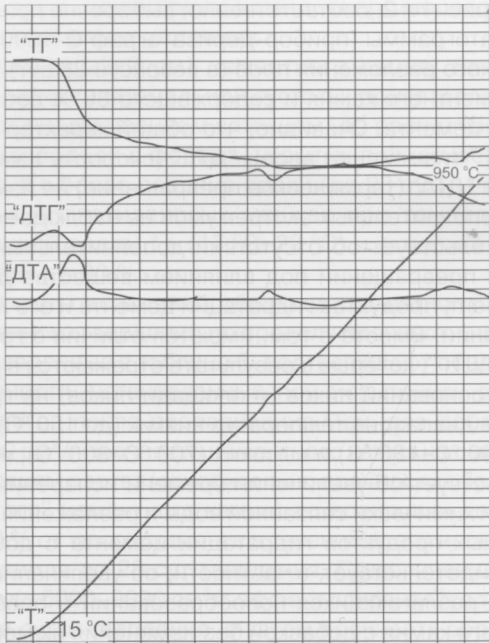


Рис. 1. Дериватограмма термического разложения пробы "чистого" цементного камня

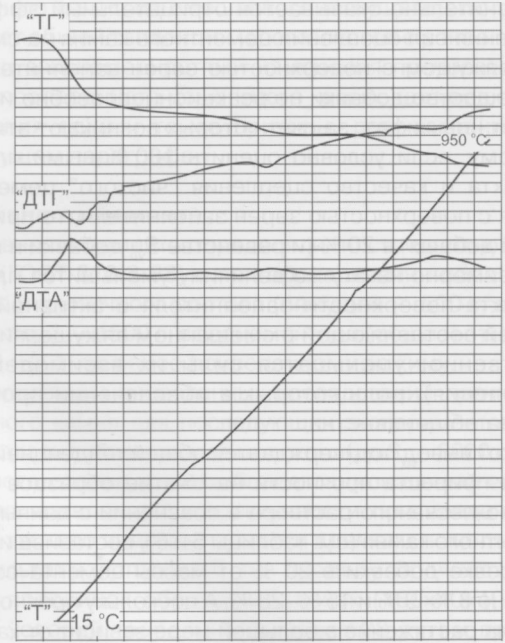


Рис. 2. Дериватограмма термического разложения пробы цементного камня с 30 % добавки от массы цемента

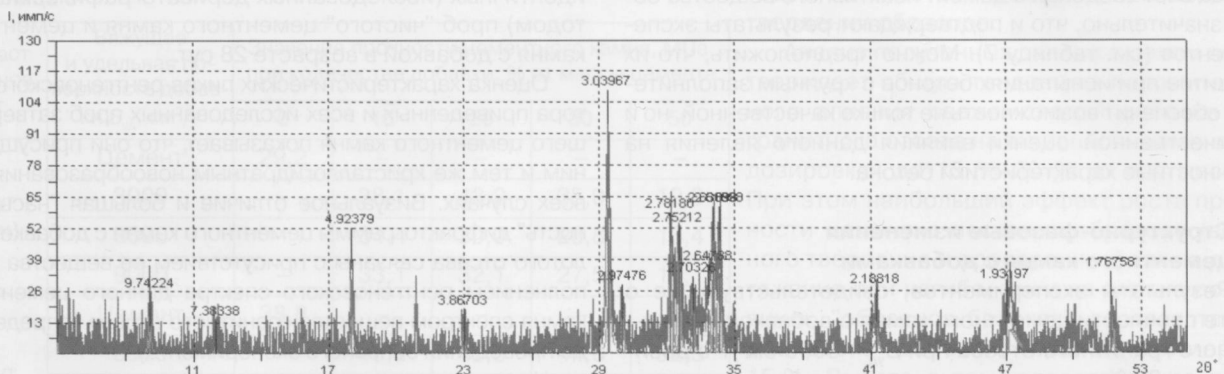


Рис. 3. Дифрактограмма "чистого" цементного камня

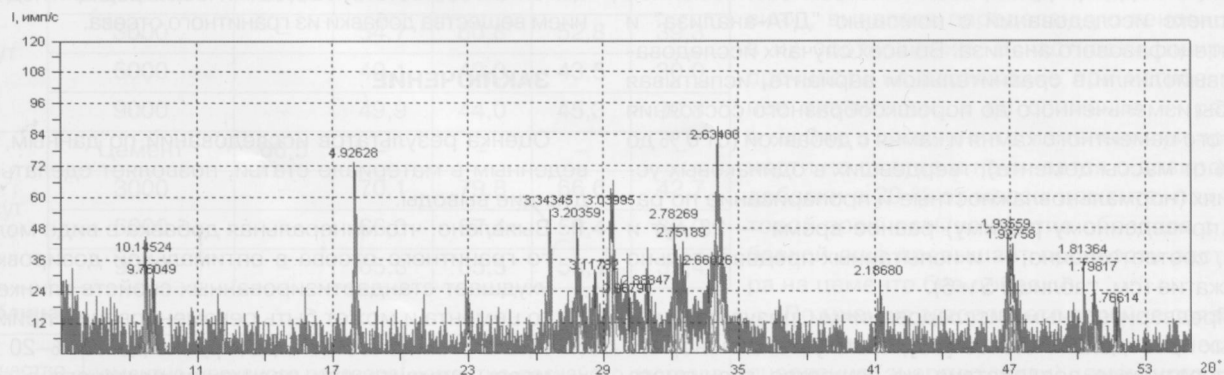


Рис. 4. Дифрактограмма цементного камня с добавкой

- взаимной "упаковкой" их, увеличением площади взаимных контактов и энергии связи между ними, чему способствует и понижение общего водоцементного отношения теста нормальной густоты смешанного вяжущего.
- Предложен дополнительный аспект в объяснении причин снижения уровня прочности образцов при переходе от цементного камня к цементнопесчаному раствору (мелкозернистому бетону), связанный со снижении

- ем качества сцепления цементного камня на смешанном вяжущем с поверхностью зерен заполнителя.
- Созданы необходимые предпосылки для оценки влияния минеральной добавки из молотого гранитного отсева на физико-технические свойства бетона с целью обоснования области применения вяжущего с этой добавкой в строительных конструкциях из бетона и железобетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Судаков, В.Б. Рациональное использование бетона в гидротехнических сооружениях / В.Б. Судаков. — М.: Энергия, 1976. — 241 с.
2. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. — М.: Стройиздат, 1979. — С. 198–203.
3. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях: монография; под ред. В.Д. Глуховского. — Киев: Вища школа, головное издательство, 1981. — 224 с.
4. Строительные материалы: справочник / ред. А.С. Болдырев, П.П. Золотов. — М.: Стройиздат, 1989. — 567 с.
5. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. — 2-е изд. перераб. и доп. — М.: Стройиздат, 1989. — 188 с.
6. Стройиндустрия и промышленность строительных материалов: энциклопедия / гл. ред. К.В. Михайлов. — М.: Стройиздат, 1996. — 296 с.
7. Тейлор, Х. Химия цемента; перевод с англ. / Х. Тейлор. — М.: Мир, 1996. — 560 с.
8. Демьянова, В.С. Рациональное использование отходов камнедробильного производства в технологии смешанных вяжущих / В.С. Демьянова, Н.М. Дубошина, Г.Д. Фадеева // Промышленное и гражданское строительство. — 1999. — № 10. — С. 33–35.
9. Bornemann, R. Ultrahochfester Beton-Entwicklung und Verhalten / R. Bornemann, E. Fenling // Leipziger Massivbauseminar. — 2000. — Bd. 10. — P. 1–15.
10. Schmidt, M. Ultrahochfester Beton: Perspektive fur die Betonfertigteile Industrie / M. Schmidt [et. al.] // Betonwerk+Fertigteile Technik. — 2003. — № 3. — P. 16–29.
11. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. — М.: Издательство Ассоциации высших учебных заведений, 2002. — 500 с.
12. Строительные материалы и изделия: учеб. пособие / П.И. Юхневский, Г.Т. Широкий. — Минск: Технопринт, 2004. — 476 с.
13. Калашников, В.И. Реакционная активность измельченных горных пород в цементных композициях / В.И. Калашников, В.С. Демьянова, С.В. Калашников, Ю.С. Кузнецов // Известия Тульского государственного университета. — 2004. — № 7. — С. 26–33.
14. Демьянова, В.С. Дисперсно-наполненные клинкерные цементы на основе отходов камнедробления / В.С. Демьянова, В.И. Калашников, Г.Н. Казина // Известия вузов. Строительство. — 2006. — № 5. — С. 30–36.
15. Анашкин, Н.С. Мартеновские шлаки и их использование в металлургии и других отраслей народного хозяйства / Н.С. Анашкин, С.И. Павленко. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2006. — 136 с.
16. Захаров, С.А. Высокоактивный метакаолин — современный минеральный модификатор цементных смесей / С.А. Захаров, Б.С. Калачик // Строительные материалы. — 2007. — № 5. — С. 56, 57.
17. Yamada, K. Effects of the chemical structure on the properties of polycar-boxylate-type superplasticizer / K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanahara, M. Matsuhisa // Cement and Concrete Research. — 2000. — № 30. — P. 197–207.
18. Блещик, Н.П. Модификаторы бетона нового поколения / Н.П. Блещик, Н.Н. Калиновская // Строительная наука и техника. — 2006. — № 1(4). — С. 30–41.
19. Уникальные бетоны и технология в практике современного строительства России / С.С. Каприелов [и др.] / Проблемы современного бетона и железобетона: сб. трудов в 2 ч. Ч. 2. Технология бетона; редкол.: М.Ф. Марковский (отв. ред.) [и др.]. — Минск: Стринко, 2007. — С. 105–120.
20. Батяновский, Э.И. Гранитный отсев РУПП "Гранит" — направления использования и свойства / Э.И. Батяновский, А.В. Смоляков, П.В. Рябчиков // Строительная наука и техника. — 2008. — № 5(20). — С. 7–15.
21. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. — М.: Стройиздат, 1981. — С. 208–225.

Статья поступила в редакцию 23.01.2009.

