Кинетика твердения цементного камня с УДМК

Горляк В.С., Стельмах М.В.
Научный руководители – Гуриненко Н.С.
Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Развитие строительной индустрии в последнее десятилетие осуществляется под знаком все возрастающих требований по рациональному и эффективному использованию сырьевых и энергетических ресурсов. Это затрагивает развитие всех отраслей промышленности строительных материалов и изделий.

В современной технологии бетона, наряду с ее совершенствованием применительно к задачам снижения энерго- и материалоемкости конструкционного бетона общестроительного назначения, все большую значимость приобретают разработки, направленные на получение бетона высокопрочного, особо плотного, повышенной долговечности.

Общепризнанно, что для получения бетона прочностью $f_{cm.28} \geq$ 100 МПа дозировка микрокремнезема составляет ~ 10 % от массы цемента. Это означает, что для его введения в состав приготавливаемой бетонной смеси необходимо дополнительное оборудование бетоносмесительных установок соответствующими механизмами. Вместе с тем, наряду с «традиционным» микрокремнеземом– побочным продуктом производства феррокремниевых сплавов, химическая промышленность выпускает ультрадисперсные виды кремнезема в порошкообразном, золеобразном и гелеобразном состоянии.

По классификации Ратинова-Розенберг [1] такие вещества относят к добавкам третьего класса (кристаллические затравки). Оценка их эффективности в цементных бетонах практически отсутствует. Вместе с тем степень их дисперсности (удельная поверхность, $S_{уд}$ ~ 350 м^2/г) на один – два порядка выше, чем у «традиционного» микрокремнезема ($S_{уд}$ ~ 3 м^2/г). В этой связи представляется перспективной замена микрокремнезема на «ультрадисперсный» микрокрокремнезем (УДМК).

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 высокоэффективных пластифицирующих добавок. Это обусловлено тем, что молекулы суперпластификатора обладают способностью диспергирования частиц и обеспечивают условия для равномерного распределения тонкодисперсного нерастворимого в воде твердофазного УДМК.

Учитывая этот фактор, возникает необходимость исследований многофункциональной многокомпонентной комплексной добавки, в частности, определение рационального соотношения компонентов, которое позволит получить высокоэффективную многофункиональную комплексную добавку для высокопрочного, особо плотного и долговечного цементного бетона.

Дисперсность и значительная удельная поверхность зерен аморфного кремнезема обусловливают высокие пуццоланические свойства и его положительное влияние на свойства бетона. Кремнезем в таком виде легко вступает в реакцию с гидроокисью кальция, высвобождаемой в процессе гидратации цемента, повышая тем самым количество гидратированных силикатов типа CSH в результате реакции:

$$SiO_2 + nCa(OH)_2 + mH_2O \rightarrow кCaO \cdot SiO_2 \cdot pH_2O.$$

Известно [2-4], что прочность зоны контакта (переходной зоны) между цементным камнем и заполнителем меньше прочности самого цементного камня. Зона контакта характеризуется большей пористостью, образующейся вследствие большего количества свободной воды около зерен заполнителя и меньшей плотностью упаковки частиц цемента у его поверхности. В этом пространстве скапливается большее количество портландита и формируются крупные кристаллы $Ca(OH)_2$. Кристаллы портландита обладают меньшей прочностью, чем гидратированные силикаты кальция CSH, и, с учетом большей пористости, контактная переходная зона является слабым местом в тяжелом бетоне.

Добавка в бетон аморфного кремнезема приводит к уплотнению структуры контактной переходной зоны за счет реакции с $Ca(OH)_2$. В результате снижается ее пористость, возрастает качество (силы) сцепления цементного камня с заполнителем (и арматурой в железобетоне). Пуццоланические реакции, как фактор химического воздействия, вызывают дальнейшее повышение плотности и прочности бетона.

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.

Следует отметить, что связывание и перевод аморфным кремнеземом $Ca(OH)_2$ 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 pH- 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.

Преследуя цель использования УДМК для получения высокопрочного бетона, исследовали влияние этой добавки на кинетику роста прочности цементного камня и определяли оптимальный расход (дозировку) добавки.

В исследованиях использовали в качестве вяжущего вещества - портландцемент марки ПЦ 500. В качестве пластификатора использовали «Стахемент 2000». В исследованиях использовали водный раствор добавки 35%-ой концентрации в количестве 1% жидкости от массы цемента.

В качестве активной минеральной добавки аморфного SiO_2 использовали ультрамикрокрокремнезем.

На рис.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…40ºС (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.

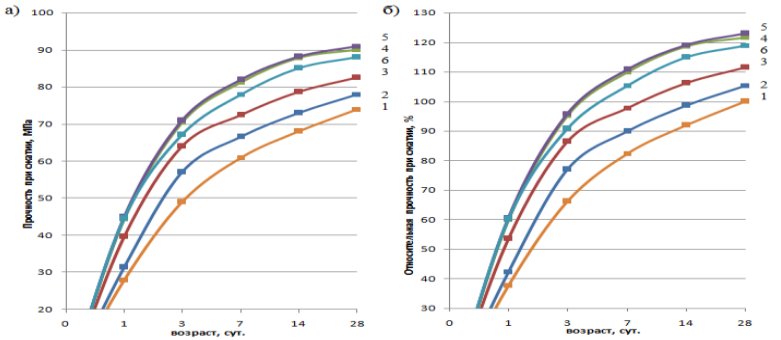

Рисунок 1. Тенденция роста прочности цементного камня в нормально-влажностных условиях (а – на сжатие в МПа; б – то же в %): №1 - без добавки, №2 - 1% St2000, №3 - 0,1% SiO_2 +1% St2000, №4 - 0,5% SiO_2 +1%St2000, №5 - 0,75% SiO_2 +1% St2000, №6 - 1% SiO_2 +1% St2000

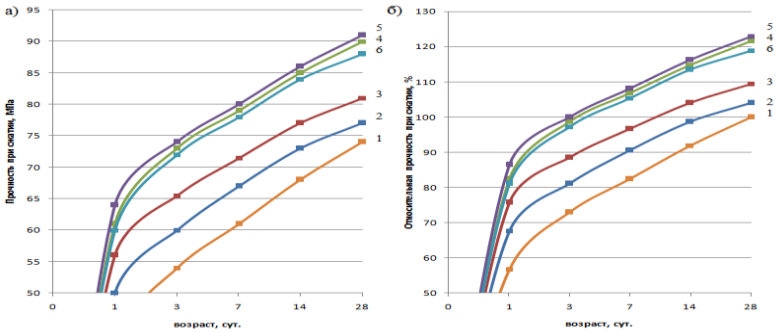

Рисунок 2. Тенденция роста прочности цементного камня с нагревом ≤40°С (а – на сжатие в МПа; б– то же в %): №1-без добавки, №2 - 1%St2000, №3 - 0,1%SiO_2 +1%St2000, №4 - 0,5%SiO_2 +1%St2000, №5 - 0,75%SiO_2 +1%St2000, №6 - 1%SiO_2 +1%St2000

Очевиден (рис. 1 и 2) эффект кратковременного низкотемпературного (≤ 40°С) 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.

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

Результаты экспериментов с цементным камнем явились основанием для исследований по оценке эффективности добавок в конструкционном бетоне. В настоящей статье частично приведены данные о кинетике твердения высокопрочного бетона (100…110 МПа), полученного на составах, приведенных в табл. 1, и характеризующегося наличием в составе «традицион-

ного» микрокремнезема (МК) в дозировке 10% от МЦ и с заменой его на ультрадисперсный микрокремнезем (УДМК) в дозировке 1% от МЦ.

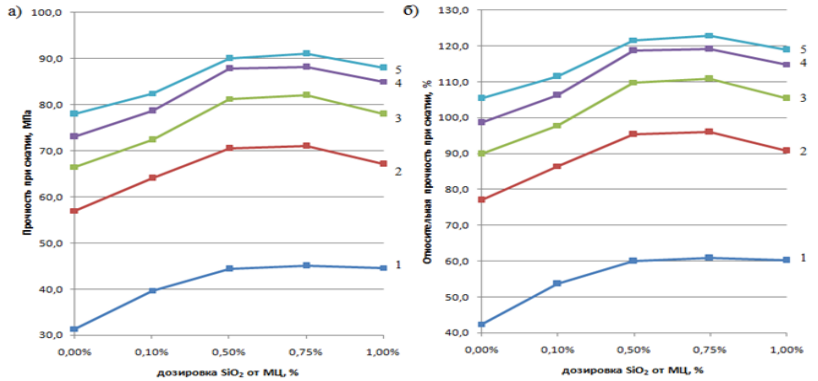

Рисунок 3. Влияние дозировки SiO_2 на прочность цементного камня (а – на сжатие в МПа; б– то же в %) в возрасте: №1 – 1 суток, №2 – 3 суток, №3 – 7 суток, №4 – 14 суток, №5 –28 суток (нормально-влажностные условия твердения)

Таблица 1 – Составы бетона

№ состава	Расход компонентов, кг:							Хим. добавка, St 2000, % от МЦ (С~35%)	ОК, см
	Цемент	Песок	Кубовидный щебень		МК	УДМК	Вода		
			2…4	4…6					
1	530	604	370	806	53	-	147	1,5	6
2	530	654	370	806	-	5,3	149	1,5	5

Из данных рис.4 следует, что такая замена возможна, т.к. ультрадисперсный микрокремнезем обеспечивает примерное

равенство как темпа роста прочности бетона, так и ее значение в проектном возрасте, при дозировке, на порядок меньшей относительно «МК». Тем самым упрощается технология приготовления бетонной смеси для высокопрочного бетона, т.к. «УДМК» вводят в состав с водой затворения.

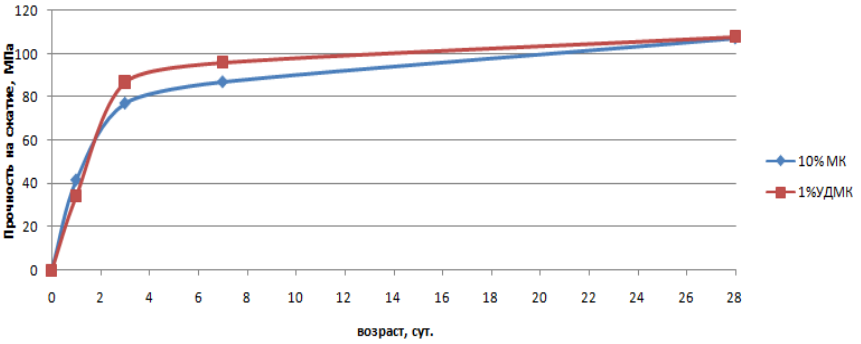

Рисунок 4. Тенденция роста прочности бетона

Исходя из изложенного, обосновывается переход от использования «МК» к введению в бетон «УДМК», что упрощает процесс его приготовления.

Литература:

1. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
2. Scrivener, Karen L, Crumbie, 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.
3. 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.
4. 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.