

УДК 691.32

Бисултанов Р.Г., Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш.

ЦЕМЕНТЫ НИЗКОЙ ВОДОПОТРЕБНОСТИ НА ОСНОВЕ АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Bisultanov R.G., Murtazaev S.-A.Y., Salamanova M.Sh.

LOW WATER CEMENTS BASED ON ACTIVE MINERAL ADDITIVES OF VARIOUS ORIGINS

Аннотация. В работе рассмотрены вопросы, связанные с разработкой эффективных высокопрочных вяжущих веществ. Установлено, что в растворах и бетонах немаловажным показателем является соотношение вяжущих свойств цементов с так называемым «удельным потреблением заполнителей». Выявлено, что активность портландцемента за последние десятилетия увеличилась незначительно и составляет 50-55 МПа; физико-технические свойства качественных фракционированных мелких и крупных заполнителей остались неизменными. Обоснована актуальность разработки новых видов цементов для высокопрочных и высококачественных бетонов с использованием активных минеральных добавок и эффективных суперпластификаторов. Доказано, что использование полученных цементов низкой водопотребности на основе применения активной минеральной добавки различного происхождения, позволяет получать высококачественные бетоны с классом прочности от В60 до В100, снижают водопотребность растворных и бетонных смесей на 25–30 % при равной подвижности.

Ключевые слова: цементы низкой водопотребности, активность, активные минеральные добавки, вулканический пепел, зола ТЭЦ, механохимическая активация, вяжущие вещества, водопотребность, гранулометрический состав.

Abstract. We consider the problems associated with the development of high-efficient binders. It was found that the mortars and concretes important indicator is the ratio of binding properties of cements with a so-called "specific consumption of aggregates." It was found that the activity of Portland cement in the past decade has increased slightly and is 50-55 MPa; physical and technical characteristics of high-quality graded fine and coarse aggregates remained unchanged. It substantiates the relevance of the development of new types of cements for high-strength and high-quality concrete with active mineral additives and an effective superplasticizers. It is proved that the use of the obtained cements of low water through the use of active mineral additives of different origin, allows to obtain high-quality concrete with strength class from B60 to B100, reduce the need for water-mortar and concrete mixtures of 25-30% for equal mobility.

Key words. *Low water cements, activity, active mineral additive, volcanic ash, heat station ashes, mechanochemical activation, cohesive materials, water necessity, grain-size composition.*

Введение. Широкому внедрению в промышленность бетонов в 100 МПа и более, начавшемуся в конце 80-х годов прошлого столетия, способствовало активное применение высокоэффективных суперпластификаторов и органоминеральных добавок-модификаторов [1,2]. Этот этап в достижении высокой прочности бетона, также связан с разработкой новых видов вяжущих – цементов низкой водопотребности (ЦНВ), предложенных В.Г. Батраковым, Ю.М. Баженовым, Ш.Т. Бабаевым, Н.Н. Долгополовым [1,4], на основе которых в различных лабораториях были получены высокопрочные бетоны марок М 1100-1200.

История создания цементов низкой водопотребности началась в 1989 году, когда в стране производили 145 млн. тонн цемента в год, и этого было недостаточно. Для разрешения этой проблемы группа специалистов занялась изучением японских цементных заводов. В результате исследований была предложена альтернатива – увеличить производство цемента, не строя новых заводов, за счет применения новой технологии модификации портландцемента в наноцемент. Технология заключалась в оборудовании, применяемом для производства наноцемента – шаровые мельницы, в которых каждое зерно цемента активизируется за счет механохимической обработки и покрывается сверхтонкой нанооболочкой другого вещества, причем толщина этой оболочки 20 – 50 нанометров. При этом получается материал, который превосходит свойства обычного портландцемента в несколько раз.

За сутки твердения в нормальных условиях бетон на этом цементе показал марку 600, тогда как традиционный портландцемент твердеет 28 суток и дает марку 400 – 500. Таким образом, было констатировано, что получили лучший цемент в мире и назвали его вяжущим (цементом) низкой водопотребности.

Постановка задачи. Для подтверждения вышесказанного, отметим, что в растворах и бетонах немаловажным показателем является соотношение вяжущих свойств цементов с так называемым «удельным потреблением заполнителей» (УПЗ), который измеряется массовым отношением суммы заполнителей и наполнителей к вяжущему (таблица 1) [1].

Таблица 1.– Показатель массового отношения суммы заполнителей и наполнителей к вяжущему в бетоне

Наименование показателя	Наименование вяжущего						
	гипс	известь	ПЦ*	ПЦ**	ТМЦ	ПБ	ЦНВ
Удельное потребление заполнителей (УПЗ)	0	1	6	10	12-13	>15	18-30

Примечание: ПЦ* - портландцемент начала 20 века;
 ПЦ** - портландцемент конца 20 века;
 ПБ - полимербетон, на основе полимерной связующего;
 ТМЦ - тонкомолотые цементы, с применением суперпластификаторов;
 ЦНВ - цементы низкой водопотребности.

Анализ приведенных данных показал, что для гипса, извести, ПЩ, типичного для начала XX века и для ПЩ конца XX века, во всех этих случаях лимитирующим фактором является пониженная плотность контактной зоны между тестом и частицами заполнителей. Оптимальная гранулометрия заполнителей, использование тонкомолотых традиционных цементов и суперпластификаторов, добавляемых с водой затворения, улучшение уплотнения и условий выдерживания – все это, повышая плотность контактных зон, может увеличить УПЗ до 13.

Полимербетоны являются родоначальником нового поколения бетонов с удельным потреблением заполнителей выше 15.

Цементы низкой водопотребности позволяют получать бетоны, в которых, вследствие значительного снижения контурных пор, УПЗ увеличивается от 18 до 30, что соответствует по величине характеристикам полимербетонов. Но если учитывать дефицитность и дороговизну полимерного связующего и широкую гамму наполнителей, ЦНВ являются намного эффективней по всем параметрам. С этой точки зрения ЦНВ являются новым поколением вяжущих веществ [1, 3, 5].

Несмотря на огромный размах научных исследований в нашей стране и за рубежом по использованию ЦНВ практический интерес к этим разработкам в Чеченской республике весьма ограничен, хотя промышленность сборного железобетона является той отраслью строительства, где в больших масштабах и с высокой эффективностью можно было бы их использовать.

В научно-техническом центре коллективного пользования «Современные строительные материалы и технологии» ГГНТУ имени академика М.Д. Миллионщикова проводятся экспериментальные исследования, направленные на создание цементов низкой водопотребности, которые получают по специальной технологии совместным помолом ингредиентов: готового портландцемента, сухого модификатора, активной минеральной добавки (золы - уноса, мелкие кварцевые пески, известняковая мука, вулканический пепел).

Методы исследования. В основу разработки ЦНВ положен принцип повышения химической активности портландцемента, кварца и других материалов в результате механохимической активации. В результате на поверхности частиц увеличиваются так называемые активные центры, которые представляют собой не что иное, как вышедшие на поверхность дефекты кристаллической структуры с некомпенсированными химическими связями.

Поверхностные слои частиц кварца из кристаллических становятся аморфными и растворимость в воде возрастает в десятки раз, следовательно, реакционная способность частиц порошка значительно возрастает. Кальцит тоже в процессе механоактивации может изменять вид кристаллической решетки и переходить в арагонит, вступать в реакцию с кремнеземом с образованием силикатов при нормальной температуре.

Таким образом, в результате механохимической активации получается однородный высокодисперсный продукт, выпуклость одних частичек, будет совпадать с вогнутостью других частичек, что будет приводить к максимальному сближению твердой фазы, созданию условий для диффузионного взаимодей-

ствия, резкому повышению когезионной прочности новообразований, доведению до минимума крупных пор.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы проводились экспериментальные исследования по разработке рецептур ЦНВ. В качестве исходного вяжущего применялся портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ГУП «Чеченцемент» стабильного химического и минералогического состава и активные минеральные добавки (АМД) природного и техногенного происхождения. Основные свойства и химический анализ компонентов ЦНВ приведены в таблицах 2 - 5.

Таблица 2. – Основные свойства цемента ГУП «ЧЕЧЕНЦЕМЕНТ»

Марка и завод-изготовитель	Удельная поверх., м ² /кг	НГ, %	Плотность, кг/м ³	Сроки схватывания, час - мин.		Активность, МПа, 28сут, при	
				начало	конец	сжатии	изгибе
ЦЕМ I 42,5 Н, ГУП «ЧЕЧЕНЦЕМЕНТ»	330	25	3100	2-15	3-40	52,6	6,2

Таблица 3. – Химический состав портландцемента, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	ппп
17,45	3.88	3,72	1,12	71,56	0,76	0,33	1,07	0,11	-

Таблица 4. – Химический состав АМД, %

Наименование компонента	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	ппп
Зола ТЭЦ	2,49	23,89	42,88	0,48	4,6	7,95	0,11	0,66	16,9
Вулканический пепел	0,20	13,57	73,67	6,00	1,79	1,52	2,85	-	0,40
Известняк, мука	0,72	1,55	5,05	0,6	90,14	1,4	-	0,49	-
Кварцевый порошок	6,32	14,99	73,83	1,83	0,6	0,97	1,32	0,14	-

Таблица 5. – Свойства активных минеральных добавок

№	Наименование минеральной добавки	Истинная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /кг
1	Известняковый порошок	2620	650
2	Вулканический пепел	2400	650
3	Зола ТЭЦ г. Грозного	2000	700
4	Кварцевый порошок	2600	540

Изучение зерен АМД сканирующим электронным микроскопом (рис. 1-4) показало на поверхности частиц минеральных добавок неровности различной

формы и размеров, а у отдельных микросфер установлена закрытая пористость оболочек.

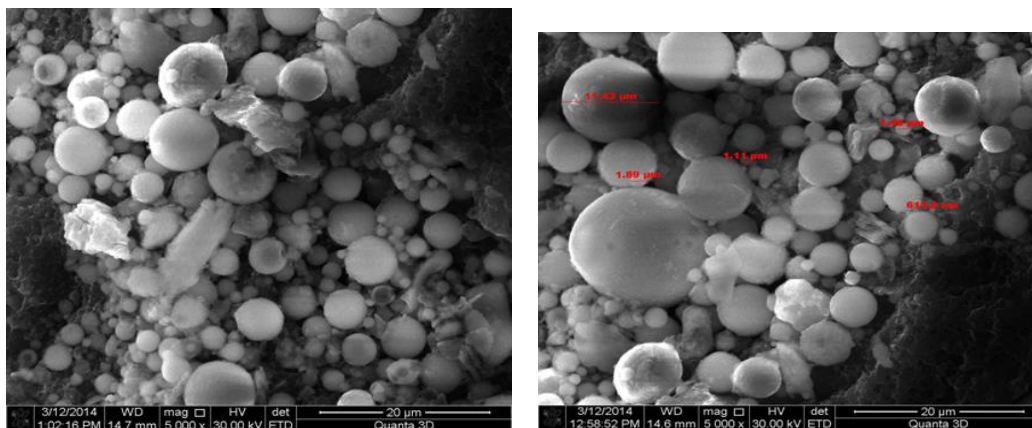


Рисунок 1. – Микрофотография зольных микросфер ТЭЦ г. Грозного

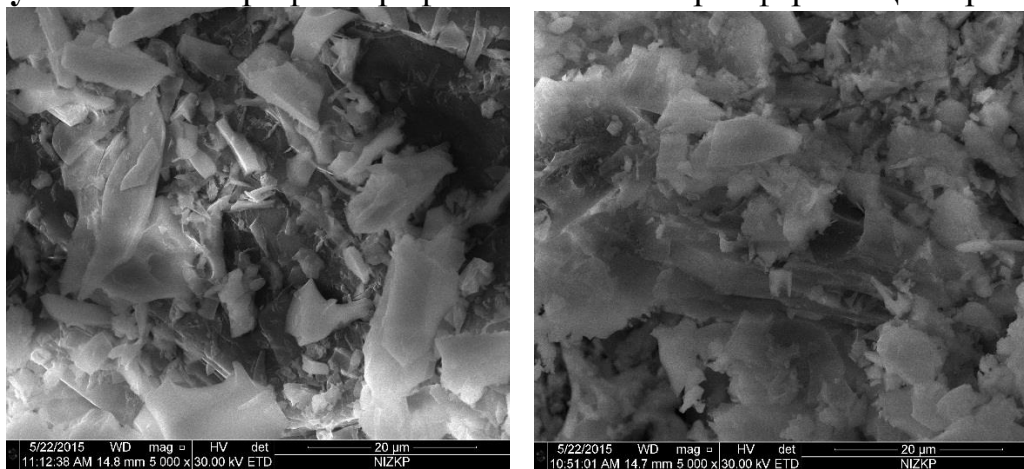


Рисунок 2. – Микрофотография частиц вулканического пепла КБР

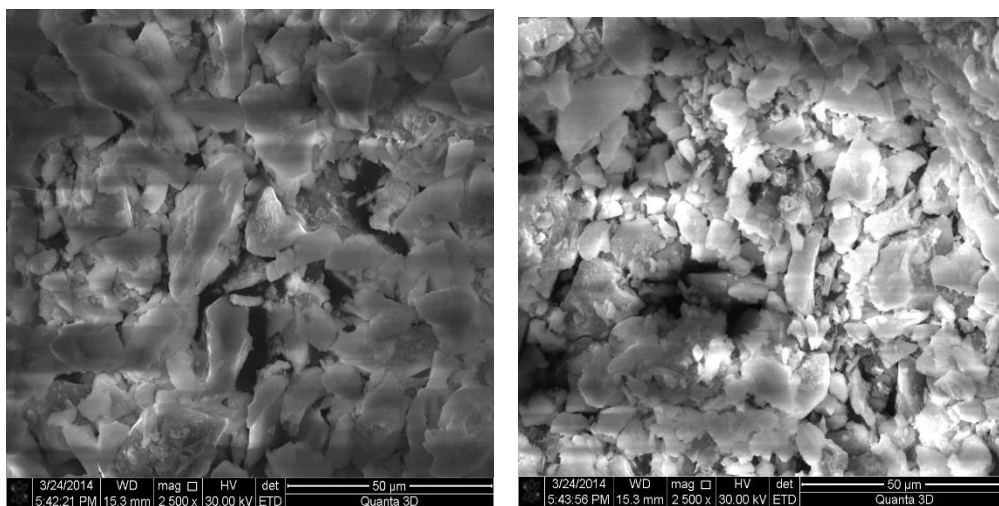


Рисунок 3. – Микрофотографии частиц известняковой муки

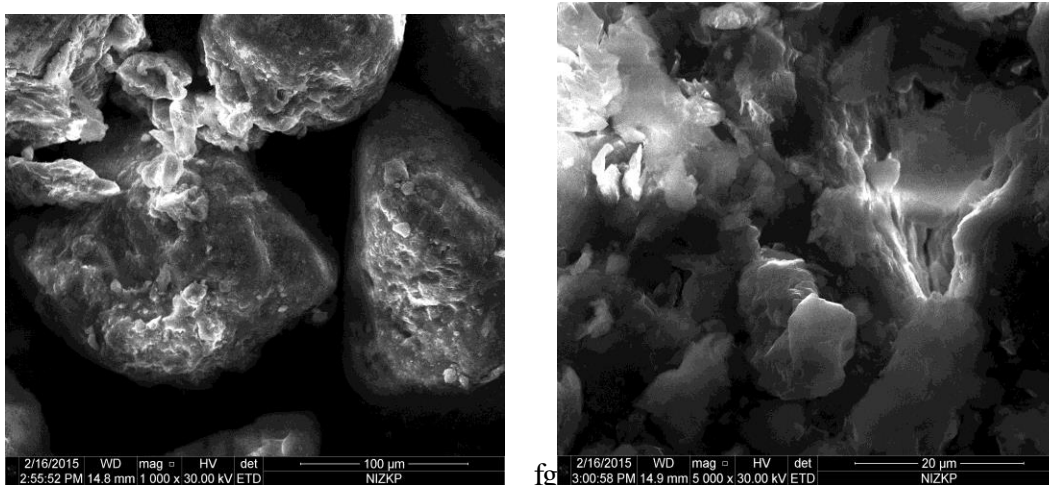


Рисунок 4. – Микрофотография зерен песка Веденского месторождения

В качестве суперпластификатора используется добавка «Полипласт СП-1», которая представляет собой смесь натриевых солей полиметиленнафталинсульфокислот различной молекулярной массы.

Она выпускается в форме водорастворимого порошка светло-коричневого цвета, показатели качества которой должны соответствовать требованиям ТУ 5870-005-58042865-05.

Дозировка составляет 2 % от массы цемента, при такой дозировке происходит «микрокапсулирование» цементных частиц тончайшими оболочками из суперпластификатора.

В данной работе ЦНВ получали путем домола выше описанных компонентов в течение 20 минут в лабораторной роликовой мельнице до удельной поверхности $S_{уд}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Составы и свойства ЦНВ приведены в таблицах 6,7.

Таблица 6. – Составы цементов низкой водопотребности

№	Наименование вяжущего	Содержание компонентов, %					
		ПЦ	зола	пепел	известняк	песок	Полипласт СП-1
1	ЦНВ-70	70	30	30	30	30	2
2	ЦНВ-60	60	40	40	40	40	2
3	ЦНВ -50	50	50	50	50	50	2
4	ПЦ	100	–	–	–	–	2

Примечание: В маркировке ЦНВ базовым остается расход ПЦ, а содержание АМД для каждой марки меняется в соответствии с его процентным содержанием.

Таблица 7.– Свойства ЦНВ

Наименование вяжущего	Компонент вяжущего	НГ, %	Начало схватывания, мин	Конец схватывания, мин	Активность при твердении в течение 28 сут., МПа	
					R _{изг}	R _{сж}
ЦНВ–70	зола ТЭЦ	23,8	220	510	4,7	42,3
ЦНВ–60		22,8	230	510	3,6	34,5
ЦНВ–50		25,7	350	540	2,8	20,6
ЦНВ–70	вулканич. пепел	18,2	130	200	6,7	74,5
ЦНВ–60		17,8	130	210	7,6	68,3
ЦНВ–50		18,4	150	240	4,8	50,6
ЦНВ–70	известняк, мука	20,1	140	220	6,2	64,5
ЦНВ–60		21,2	150	210	5,6	62,3
ЦНВ–50		22,4	150	240	3,8	60,6
ЦНВ–70	кварцевый порошок	20,6	120	210	6,7	66,7
ЦНВ–60		21,2	130	210	5,8	65,5
ЦНВ–50		22,1	130	220	5,1	58,8
ЦНВ–70	–	26,0	140	200	5,4	42,8

Как показало проведенное исследование, все разработанные рецептуры ЦНВ проявили лучшие результаты в сравнении с аналогом.

Составы ЦНВ на основе золы ТЭЦ г. Грозного показали результат хуже других составов вяжущих, что можно объяснить характерными особенностями золы ТЭЦ, и наличием в ней низкого содержания кремнезема.

Наилучший показатель активности по прочности получили ЦНВ с использованием вулканического пепла, ЦНВ–70 показали 74,5 МПа, к тому же наблюдается экономия 20 % дорогого портландцемента (рис.5).

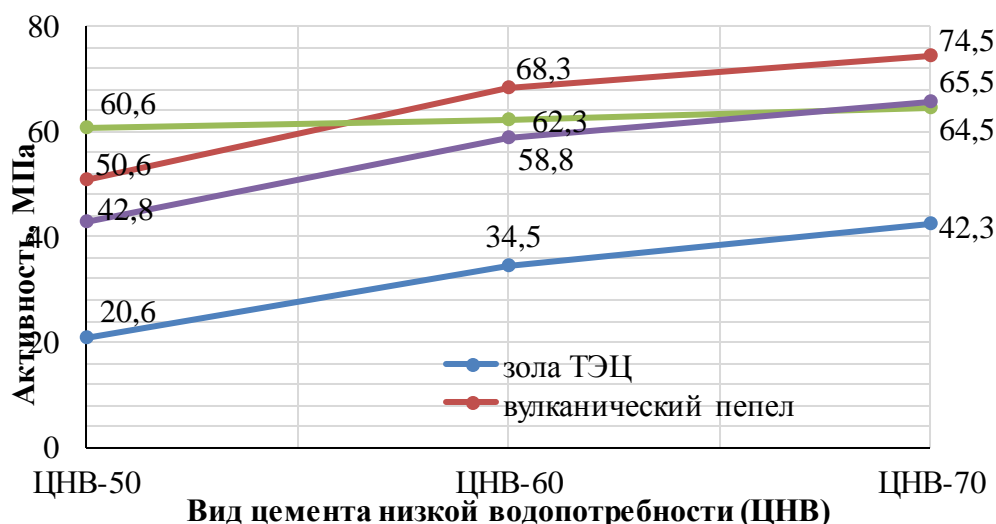


Рисунок 5.– Зависимость активности ЦНВ от содержания и вида АМД

Такое влияние вулканического пепла на свойства ЦНВ можно объяснить следующим: по фазовому составу он представляет собой смесь частично аморфизованного стекла (50-80%), силикатов и алюмосиликатов, а также их гидратов в кристаллическом состоянии, благодаря чему они дополнительно способны к самостоятельному твердению.

Далее был изучен гранулометрический состав ЦНВ–70, так как он оказывает определённое влияние на водопотребность, темпы набора прочности вяжущего, позволяет расширить представления о материалах, заглянув «внутрь» мелкодисперсных систем.

Обсуждение результатов. В данной работе для анализа распределения по размерам частиц вяжущего применялся метод лазерной гранулометрии, позволяющий непосредственно определять размеры частиц и процент их содержания в анализируемом материале.

Установка MicroSizer 201 позволяет исследовать частицы размерами от 0,2 до 600 мкм, разбивая указанный диапазон на 40 фракций, размеры частиц в которых показаны в таблице 8, а распределение частиц по размерам в зависимости от вида вяжущего показано на рисунке 6.

После помола ЦНВ–70 в течение 20 минут основной диапазон размеров частиц, в который попадает более 90% материала, ограничивается фракциями (1,81...81,1 мкм), максимальным становится содержание фракции (20...24,4 мкм).

Таблица 8 – Размеры частиц относящихся к фракциям

№фр.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D, мкм	0,20- 0,24	0,24- 0,30	0,3- 0,36	0,36- 0,45	0,45- 0,54	0,54- 0,66	0,66- 0,81	0,81- 0,99	0,99- 1,21	1,21- 1,48
№ фр.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
D, мкм	1,48- 1,81	1,81- 2,21	2,21- 2,70	2,70- 3,30	3,30- 4,03	4,03- 4,92	4,92- 6,01	6,01- 7,34	7,34- 8,97	8,97- 11,0
№ фр.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
D, мкм	11,0- 13,4	13,4- 16,3	16,3- 20,0	20,0- 24,4	24,4- 29,8	29,8- 36,4	36,4- 44,5	44,5- 54,3	54,3- 66,4	66,4- 81,1
№ фр.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
D, мкм	81,1- 99,0	99,0- 121	121- 148	148- 181	181- 221	221- 269	269- 329	329- 402	402- 491	491- 600

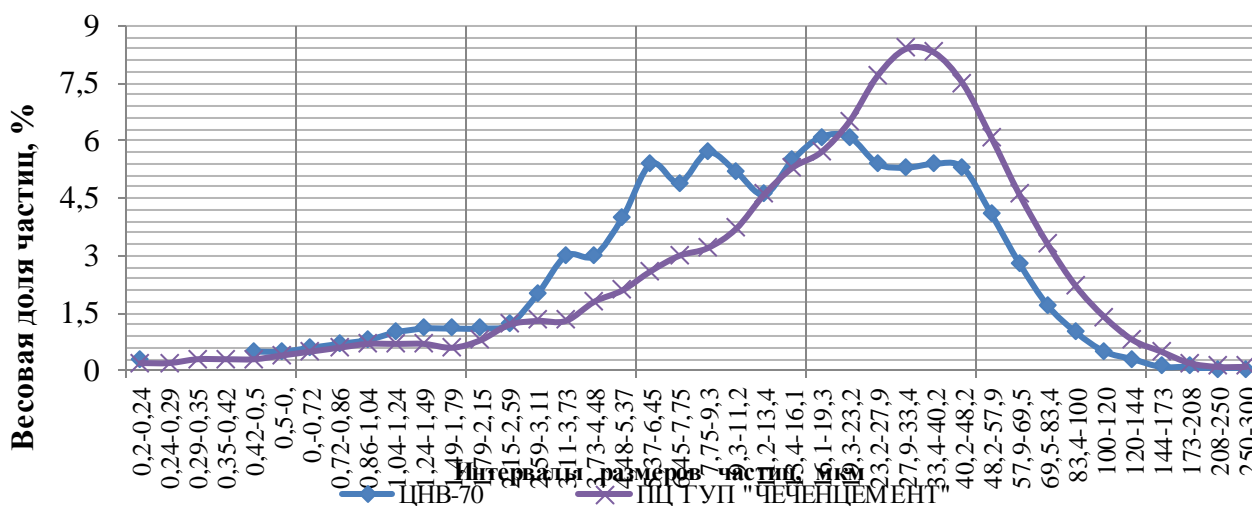


Рисунок 6. – Распределение частиц по размерам

График распределения частиц по размерам портландцемента одномодальный, равномерный, плавный, с четким пиком в области частиц 27,9-33,4 мкм в отличие от ЦНВ-70. У ЦНВ-70 график распределения частиц смещен в область 15-16 мкм и имеет три ярко выраженных пика, что оптимизирует условия синтеза кристаллогидратов. Прерывистая гранулометрия улучшает структуру цементного камня и снижает конечную пористость на 12-14 %. Цементный камень на основе ЦНВ-70 имеет более плотную структуру, значительно меньший размер пор, тем самым улучшая эксплуатационные характеристики цементного камня. Этому же, способствует и суперпластификатор «Полипласт СП-1», он адсорбируется на частичках вяжущего и увеличивает величину отрицательного заряда [6,7].

Вывод. Таким образом, использование полученных цементов низкой водопотребности на основе применения активной минеральной добавки различного происхождения, позволяет получать высококачественные бетоны с классом прочности от В60 до В100, снижают водопотребность растворных и бетонных смесей на 25–30 % при равной подвижности. Кроме того, высокая интенсивность набора прочности бетонов на основе ЦНВ позволит отказаться от тепловлажностной обработки и получить необходимую для распалубки прочность в течение 18-24 часов.

Библиографический список:

1. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников// – М.: АСВ, 2006. – 289 с.
2. Муртазаев С-А.Ю. Горные породы вулканического происхождения как заполнители для получения легких бетонов/ С.-А. Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, С.А. Алиев, Р.Г. Бисултанов// Журнал «Научное обозрение» 2015. -№7. -С. 105-113.
3. Муртазаев С-А.Ю. Цементная промышленность Чеченской республики / С-А. Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, У.В. Ватаев// журнал Вестник Академии наук ЧР № 1 (22), Грозный 2014. -С. 109-114.

4. Колбасов, В.М. Технология вяжущих материалов / В.М. Колбасов, И.И. Леонов, Л.М. Сулименко // – М.: Стройиздат, 1987. – 430 с.
5. Ахматов, М.А. Применение отходов камнепиления туфкарьеров и рыхлых пористых пород в качестве заполнителей легких бетонов и конструкций из них / М.А. Ахматов. – Нальчик, 1981. – 128 с.
6. Саламанова, М.Ш. Высококачественный бетон с использованием наполнителей из техногенного сырья /М.Ш. Саламанова, З.А. Тулаев, А.А. Габашев //МГСУ XVII Международная межвузовская научно-практическая конференция молодых учёных, аспирантов и докторантов. «Строительство – формирование среды жизнедеятельности». -М.: МГСУ, 2015. - С. 1062-1065.
7. Муртазаев, С-А.Ю. Влияние тонкодисперсных микронаполнителей из вулканического пепла на свойства бетонов / С-А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов// Сборник статей международной научно-практической конференции, посвященной 95-летию ФГБОУ ВПО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова», 24-26 марта 2015 г., -Грозный, ГГНТУ, 2015. Т 1. – С171-176.

References:

1. Y.M Bazhenov Modified high-quality concrete. Y.M Bazhenov, B.C. Demyanova, VI Kalashnikov - M. : ASV, 2006. - 289 p.
2. C-AY.Murtazaev Mountain volcanic rocks as a filler for lightweight concrete. C-A. Yu Murtazaev, M.Sh. Salamanova, SA Aliyev RG Bisultanov. magazine "Scientific Review» 2015. -№7. -FROM. pp.105-113.
3. C-AY. Murtazaev The cement industry of the Chechen Republic. C-A. Yu Murtazaev, M.Sh. Salamanova, WV Vataev Journal Bulletin of the Academy of Sciences of the Czech Republic № 1 (22), 2014. Terrible –pp. 109-114.
4. Sausage, VM The technology of binders. VM Sausage, I.I Leonov, LM Sulimenko - M. : Stroyizdat, 1987. - 430 p.
5. M.A Ahmatov, The use of waste and stone sawing tufkarerov ryh-mated porous rocks as aggregates and lightweight concrete constructions of them . MA Ahmatov. - Nalchik, 1981. - 128 p.
6. M.Sh. Salamanova, High-quality concrete with filling materials from technogenic /M.SH. Salamanova, ZA Tula, A.A. Gabashev MGRS XVII International interuniversity scientific-practical conference of young scientists, post-graduate and doctoral students. "Building - the formation of living environment." -M. : MSUCE, 2015. - pp. 1062-1065.
7. C-AY. Murtazaev, Influence of fine microfillers of volcanic ash on the properties of concrete . C-AY. Murtazaev, M.Sh. Salamanova, R.G. Bisultanov. Collected papers of the international scientific-practical conference dedicated to the 95th anniversary of VPO "GGNTU them. Acad. MD Millionshtchikov ", 24-26 March 2015 - Grozny, GGNTU, 2015. 1. Vol. – pp.171-176.