

УДК 666.971.4
ББК 38.32
О-11

Несветаев Григорий Васильевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Ростовского государственного строительного университета, e-mail: nesgrin@yandex.ru;

Кардумян Галина Суреновна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник (НИИЖБ), e-mail: niizb2011@mail.ru, kardumyan@mail.ru;

Та Ван Фан, аспирант Ростовского государственного строительного университета, tavanphan@gmail.com;

Хомич Леонид Анатольевич, аспирант Ростовского государственного строительного университета, e-mail: leo.khomich@gmail.com;

Блягоз Алик Моссович, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных и общепрофессиональных дисциплин Майкопского государственного технологического университета, e-mail: alfa-maikop@yandex.ru.

О ВЛИЯНИИ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ПОРИСТОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ (рецензирована)

Кинетика гидратации портландцемента в присутствии суперпластификаторов может изменяться, особенно при введении минеральных модификаторов, обладающих гидравлической активностью. В результате возможно изменение пористости цементного камня во все сроки твердения. Показано влияние некоторых суперпластификаторов и минеральных модификаторов на пористость цементного камня.

Ключевые слова: портландцемент, суперпластификаторы, минеральные модификаторы, пористость.

Nesvetaev Grigory Vasilievich, Doctor of Technical Sciences, professor, head of the Department of TCP RSUCE, Rostov-on-Don, e-mail: nesgrin@yandex.ru;

Kardumyan Galina Surenovna, Candidate Technical Sciences, senior researcher of SRIRC, e-mail: niizb2011@mail.ru, kardumyan@mail.ru;

Ta Van Fan, post graduate student, RSUCE, Rostov-on-Don, e-mail: tavanphan@gmail.com;

Khomich Leonid Anatolievich, post graduate student of RSUCE, Rostov-on-Don, e-mail: leo.khomich@gmail.com;

Blyagoz Alec Mossovich, Candidate of Technical Sciences, assistant professor of the department of Construction and General Professional Disciplines of Maikop State Technological University, tel.: 89184205021, e-mail: alfa-maikop@yandex.ru.

EFFECT OF SUPER PLASTICIZERS AND MINERAL ADDITIVES ON THE CEMENT POROSITY (Reviewed)

The kinetics of the hydration of Portland cement in the presence of super plasticizers can change, especially with the introduction of mineral modifiers having hydraulic activity. As a result, you can change the porosity of the cement in all periods of hardening. The influence of some super plasticizers and mineral modifiers on cement porosity has been shown.

Keywords: Portland cement, super plasticizers, mineral modifiers, porosity.

Пористость бетона на плотных заполнителях в основном представлена пористостью цементного камня, формируется в течение длительного времени вследствие процессов гидратации клинкерных минералов и предопределяет все строительные-технические свойства бетона. В связи с широким распространением в последнее десятилетие высокопрочных бетонов из высокоподвижных, в т.ч. самоуплотняющихся бетонных смесей, для получения которых используются высокоэффективные суперпластификаторы (СП), в т.ч. новые, малоизученные на основе эфиров поликарбоксилатов, и минеральные модификаторы (ММ), вопрос о совместном влиянии СП и ММ, особенно ММ, обладающих гидравлической активностью, на пористость цементного камня, приобретает особую актуальность.

По данным [1], значение общей пористости цементного камня при введении некоторых СП может изменяться в пределах от -4 до $+20(!)\%$ от величины пористости бездобавочного эталона. Причиной этого является влияние СП на степень гидратации, что, в частности, фиксируется по влиянию СП на процессы тепловыделения цемента (см. рис. 1).

Особый интерес представляет изучение пористости цементного камня, модифицированного комплексом СП и гидратационно активного ММ. В этом случае, влияние на процесс гидратации оказывают оба модификатора, при этом может изменяться соотношение между продуктами

гидратации, истинная плотность которых различна, что оказывает влияние на истинную плотность, и, следовательно, пористость цементного камня (истинная плотность, г/см³, портландита 2,23, то берморитового геля примерно 2,6-2,7, этрингита 1,773, портландцементного клинкера от 2,9 до 3,2). Истинная плотность полностью гидратированного портландцемента примерно 2,45 г/см³.

Изучено влияние на пористость цементного камня при В/В = 0,3 портландцементов (ПЦ) заводов «Пролетарий» и «Себряковский», совместно с СП (0,2-0,5%): «Glenium» (g51, g30), «Melflux 2641» (m2641), «Melflux 2651» (m2651), «Melflux 5581» (m5581) и ММ: 10% от ПЦ – для белой сажи (БС) и метакаолина (МК), 20% – для БС + МК, 15% – для расширяющей составляющей органоминерального модификатора «Эмбэлит» (Э). Относительные значения общей пористости цементного камня $P_d/P_э$ (P_d – пористость цементного камня с СП, ММ или СП+ММ, $P_э$ – пористость бездобавочного эталона) представлены в таблице 1.

Из представленных в таблице данных следует:

1. СП на основе эфиров поликарбоксилатов могут оказывать, в зависимости от вида цемента и СП, весьма значительное влияние на величину общей пористости цементного камня как в сторону увеличения (до 20%), та и в сторону уменьшения (до 37%). Такое влияние на величину пористости, безусловно, будет проявляться во влиянии СП на свойства цементного камня (и бетона), зависящие от пористости (прочность, деформационные свойства, стойкость в агрессивных средах);

2. ММ, в т.ч. при совместном введении с СП, так же могут оказывать влияние на величину общей пористости, вызывая как ее снижение (БС, МК, БС+МК), так и увеличение при введении расширяющей добавки Э. Такое влияние ММ на пористость цементного камня требует специального изучения.

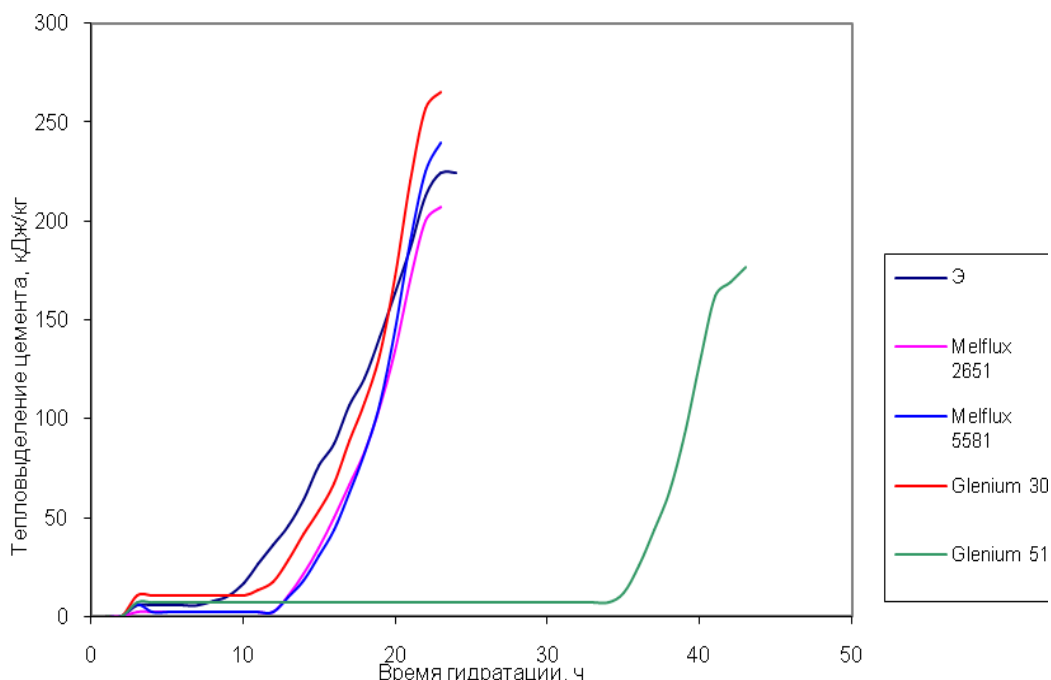


Рис. 1. Интегральное тепловыделение портландцемента Себряковского ЦЗ

Очень важным фактором, определяющим свойства цементного камня, является не только общий объем пор, но и распределение пор по размерам. Авторами [2] исследовали образцы высокопрочного цементного камня с органоминеральными модификаторами МБ-50С и Э, которые имели одинаковое водовязущее отношение равное 0,22. Комплексное исследование поровой структуры показало, что при сходном характере интегральной пористости (см. рис. 2 и табл. 2) введение в состав модификатора расширяющей композиции приводит к повышению общей пористости цементного камня от 31,80% до 37,73% и, как следствие, к изменению баланса между гелевыми ($5\text{Å} < R \leq 25\text{Å}$), капиллярными ($25\text{Å} < R \leq 10\text{ мкм}$) и технологическими ($10\text{ мкм} < R \leq 500\text{ мкм}$) порами. С повышением количества расширяющей композиции от 0 до 100% в составе минеральной части модификатора при неизменном объеме микропор (от 1,25% до 1,50%) происходит снижение макропористости (с 5,6% до 2,5-3,0%) и увеличивается количество пор геля (с 10,5% до 15,02%) и субмикропор (с 14,20% до 18,46%). Снижение дозировки модификатора Э с 25% до 12,5% приводит к уменьшению объема пор геля (с 15,02% до 11,90%) и, соответственно, общей пористости цементного камня на 4%.

Из табл. 2 следует, что величина общей пористости различается в пределах 2%, что должно предопределять незначительное различие в степени гидратации и прочности. Фактически степень гидратации цемента и прочность цементного камня всех образцов к 90 суткам находится на уровне

61-64% и 131-135 МПа, соответственно.

Результаты исследований структуры цементного камня методом электронной микроскопии показали, что при введении в состав минеральной части модификатора расширяющей композиции на границе непрореагировавших минералов цемента помимо гидросиликатов кальция отмечено наличие мелкокристаллического этtringита. В целом структура цементного камня с модификаторами МБ-С и Э представляет собой плотную дисперсную систему с преобладанием мелкозернистых кристаллогидратов и гелеобразных новообразований.

Таблица 1 - Значения общей пористости цементного камня

| Суперпластификаторы | Значения P_d/P_0 | | | | |
|---|--------------------|------|---------|-------|-------|
| | Наполнители | | | | |
| | БС | МК | БС + МК | Э | Нет |
| ПЦ «Себряковский», 2009 $P_0 = 29,87$ В/Ц = 0,3 | | | | | |
| G30 | | | | | 1,015 |
| G51 | | | | | 1,0 |
| St | | | | | 1,046 |
| ПЦ «Мальцовский», 2009 $P_0 = 26,3$ В/Ц = 0,3 | | | | | |
| G30 | | | | | 0,947 |
| G51 | | | | | 1,011 |
| St | | | | | 1,027 |
| ПЦ «Вольский», 2009 $P_0 = 23,4$ В/Ц = 0,3 | | | | | |
| G30 | | | | | 1,019 |
| G51 | | | | | 0,987 |
| St | | | | | 0,96 |
| ПЦ «Белгородский», 2009 $P_0 = 26,83$ В/Ц = 0,3 | | | | | |
| G30 | | | | | 1,058 |
| St | | | | | 1,206 |
| ПЦ «Себряковский», 2012 $P_0 = 26,08$ В/Ц = 0,3 | | | | | |
| нет | 0,88 | 0,89 | 0,865 | | |
| G30 | | | 1,035 | | |
| G51 | | | 0,8 | | |
| M2651 | | | 0,767 | | |
| M5581 | | | 0,767 | | |
| СП1ВП | | | 0,907 | | |
| ПЦ «Пролетарий», 2012 $P_0 = 26,67$, В/Ц = 0,3 | | | | | |
| нет | | | | 1,075 | |
| G51 | | | | 0,886 | 0,673 |
| M2641 | | | | 0,996 | 0,877 |
| M2651 | | | | 0,938 | 0,629 |
| M5581 | | | | 0,984 | 0,992 |
| СП1ВП | | | | 1,133 | 0,979 |

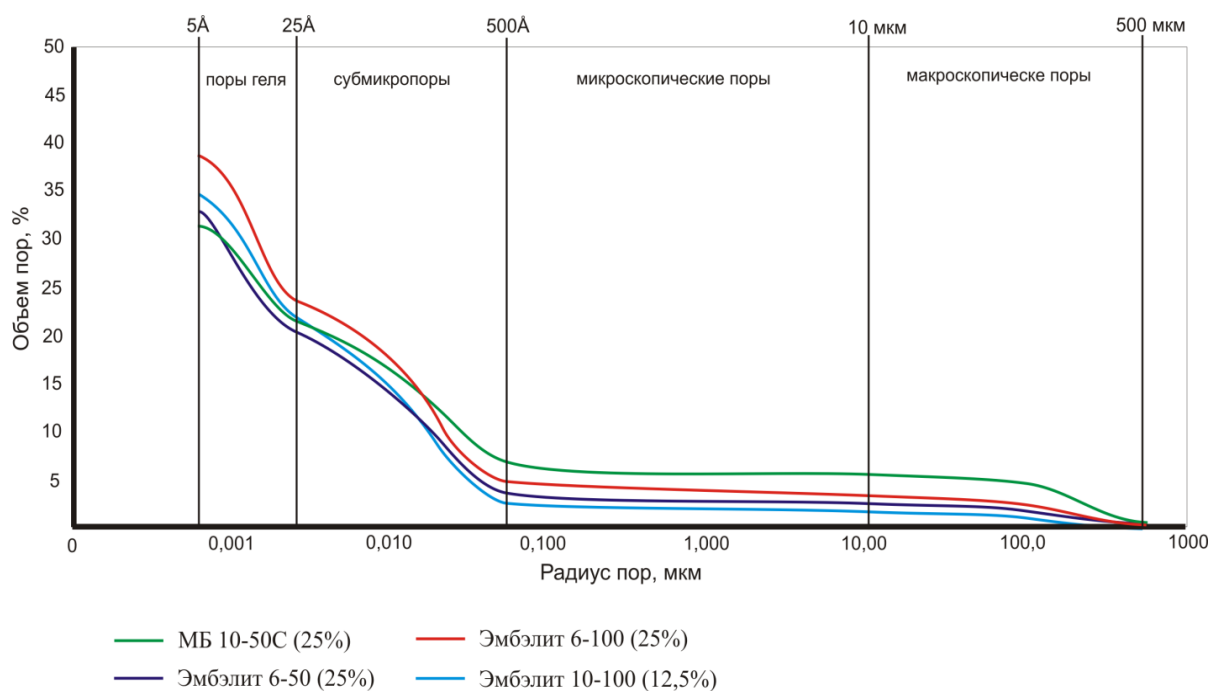


Рис. 2. Пористость цементного камня с модификаторами МБ-50С и Э при В/В = 0,22

Таблица 2 - Пористость цементного камня с модификаторами МБ-50С и Э

| № по табл. 3 | Модификатор бетона | | Объем пор, % | | | | | |
|--------------|--------------------|----------------------------|---|--|--|---|---|--|
| | марка | Дозировка, % массы цемента | поры геля $5\text{Å} < R \leq 25\text{Å}$ | капиллярные поры | | | технологические поры | общая пористость $5\text{Å} < R \leq 500\text{ мкм}$ |
| | | | | субмикропоры $25\text{Å} < R \leq 500\text{Å}$ | микропоры $500\text{Å} < R \leq 10\text{ мкм}$ | всего $25\text{Å} < R \leq 10\text{ мкм}$ | макропоры $10\text{ мкм} < R \leq 500\text{ мкм}$ | |
| 1. | МБ 6-50С | 25 | 10,50 | 14,20 | 1,50 | 15,70 | 5,60 | 31,80 |
| 2. | Эмбэлит 6-50 | 25 | 13,11 | 16,56 | 1,38 | 17,94 | 2,50 | 33,55 |
| 3. | Эмбэлит 6-100 | 25 | 15,02 | 18,46 | 1,25 | 19,71 | 3,00 | 37,73 |
| 4. | Эмбэлит 10-100 | 12,5 | 11,90 | 18,20 | 1,61 | 19,81 | 2,00 | 33,71 |

Литература:

1. Несветаев Г.В., Давидюк А.Н. Самоуплотняющиеся бетоны: модуль упругости и мера ползучести // Строительные материалы. 2009. №6.
2. Модифицированные высокопрочные мелкозернистые бетоны с улучшенными деформационными характеристиками / Каприелов С.С. [и др.] // Бетон и железобетон. 2006. №2. С. 2-7.
3. Несветаев Г.В. Применение модификаторов с целью управления модулем упругости бетона // Новые научные направления строительного материаловедения: академические чтения РААСН. Белгород, 2005. Ч. 2. С. 51-57.
4. Несветаев Г.В. Бетоны: учебно-справочное пособие. Ростов н/Д.: Феникс, 2011. - 381 с.

References:

1. Nesvetaev G.V., Davidyuk A.N. SCC: elastic modulus and creep measure // Building Materials. 2009. № 6.
2. Modified durable fine-grained concrete with improved deformation properties / Kaprielov S.S. // Concrete and reinforced concrete. 2006. № 2. P.2-7.
3. Nesvetaev G.V. The use of modifiers to control the modulus of elasticity of concrete / New research areas of building materials: academic readings of RAABC. Belgorod, 2005. Part 2. P. 51-57.
4. Nesvetaev G.V. Concrete: academic reference. Rostov-on-Don: Phoenix, 2011. 381p.