

РОЛЬ ДОБАВОК В УМЕНЬШЕНИИ КЛИНКЕРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЦЕМЕНТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТОВАРНЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Рунова Р.Ф., Руденко И.И., Троян В.В.

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

Разработка новых высокоэффективных модифицирующих добавок предопределила основные тенденции развития бетоноведения на современном этапе. Среди них можно отметить следующие - переход к использованию тяжелых бетонов высоких классов в монолитном строительстве, повышение их функциональности и долговечности; повышение эффективности использования цементов в составе бетонных смесей, в первую очередь клинкерной составляющей; повышение эффективности использования отходов и побочных продуктов топливно-энергетического комплекса, металлургической промышленности.

Исследователи и практики приходят к необходимости комплексного решения задач при освоении производства бетонов нового поколения, которое может быть выражено алгоритмом рис.1. В этом случае предполагается экспериментальное накопление данных с варьируемыми факторами, которые получают исследователи при решении конкретных задач и внесение их в банк данных производителя товарных бетонных смесей.

Одним из основных факторов при разработке рецептуры товарных бетонных смесей, входящей в первый блок предложенной схемы, является обоснованный выбор химической природы модифицирующей добавки, что предопределяет эффективность использования того или иного типа и марки цемента, качества заполнителя, область значений В/Ц и, в итоге, - функциональные характеристики бетона.

Результаты многолетних исследований авторов в области бетоноведения позволяют говорить о возможности значительного сокращения клинкерной составляющей цемента при производстве товарных бетонных смесей, в том числе за счет системного подхода к выбору модифицирующих добавок. Обобщению этих результатов посвящена представленная работа.



Рис. 1. Принципиальная схема освоения производства товарных бетонных смесей для бетонов нового поколения

Необходимо отметить, что преимуществом современного производства бетонов является отсутствие недостатка в предложениях по добавкам, которые могут иметь как избирательное действие, так и полифункциональность. Чрезвычайно разнообразно и назначение бетонов. В такой ситуации товарные бетонные смеси можно условно разделить на две группы с учетом популярности их использования: предназначенные для рядовых бетонов классов В25-В30 и высокопрочных классов выше В40. С учетом этого можно рассматривать роль добавок. Общим, чаще всего востребованным для той и другой группы является высокая пластичность бетонной смеси. Отсюда – определяющий интерес к добавкам-

пластификаторам. Минимально допустимый водоредуцирующий эффект действия (К) таких добавок может быть рассчитан по формуле:

$$K = [(B_1 - B_2) / B_1] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где B_1 – табличная величина расхода воды в 1 м³ бетона и равная 228 л [1],
 B_2 – расчетная величина, равная максимально допустимому расходу воды в 1 м³ бетона с учетом проектной прочности бетона и качества крупного заполнителя.

Как следует из рассчитанных по этой формуле значений, приведенных в табл. 1, для получения высокопрочных бетонов из высокоподвижных смесей (например, марка П4 класс В60) водоредуцирующий эффект пластифицирующей добавки должен быть на уровне, который обеспечивается только при использовании суперпластификаторов (СП). В зависимости от качества заполнителя и расхода цемента минимальное расчетное значение К, которое необходимо обеспечить путем использования СП, находится в пределах от 18,4 до 43,0%.

С учетом известных пределов изменения значений водоредуцирующего эффекта СП различных химических типов (табл. 2) [2] и основываясь на единственных официально действующих рекомендациях по расходу цемента, можно констатировать, что высокопрочные бетоны на основе бездобавочного цемента ПЦ I-500 возможно получить:

- с применением СП любой химической природы и расходе цемента 600 кг/м³ на рядовых щебнях;
- при условии применения наиболее эффективных СП поликарилатной («ПА») и поликарбоксилатной («ПК») природы и расходе цемента 550 кг/м³ на высококачественных и рядовых щебнях, а на щебне пониженного качества – проблематично;
- при условии применения СП типа «ПК» и расходе цемента 500 кг/м³ на высококачественных щебнях.

Таблица 1
 Расчетные значения максимально допустимого расхода воды (B_2) и минимально необходимого водоредуцирующего эффекта действия СП (К) с учетом качества заполнителя

Заполнители бетона	B_2 , л/м ³ , при расходе цемента, кг/м ³			К, %, при расходе цемента, кг/м ³		
	600	550	500	600	550	500
Высококачественные	186	171	155	18,4	25,0	32,0
Рядовые	174	160	145	23,7	30,0	36,4
Пониженного качества	156	143	130	31,6	37,3	43,0

Таблица 2

Водоредуцирующий эффект СП разной химической природы

Химическая природа СП	Пределы водоредуцирующего эффекта, %
Меламинсульфонаты («МФ»)	5-25
Нафталинсульфонаты («НФ»)	15-25
Полиакрилаты («ПА»)	20-30
Поликарбоксилаты («П»)	25-40

Практика показывает, что при условии применения высокоэффективных СП (типов «ПА» и «ПК») и высококачественного щебня можно расходовать и менее 500 кг/м³ высокомарочного цемента. При этом необходимо обеспечивать В/Ц в пределах расчетных значений, соответствующих заданным показателям прочности бетона. Так, например, для получения бетона прочности, соответствующей классу В60, требуется сохранение значений В/Ц в пределах 0,31, что следует из расчетов по методике [1]. Этот факт был экспериментально подтвержден испытанием составов с зафиксированным на этом уровне В/Ц при весьма существенном уменьшении расхода цемента: от 550 до 450 кг/м³ (рис. 2). Различия в прочности не превышают 10%. Следовательно, значение фактора В/Ц как зависящего от модифицирующей добавки группы СП очевидно. Это и определяет интерес производителей к наиболее эффективным добавкам, среди которых мировая практика выделяет акрилаты и карбоксилаты.

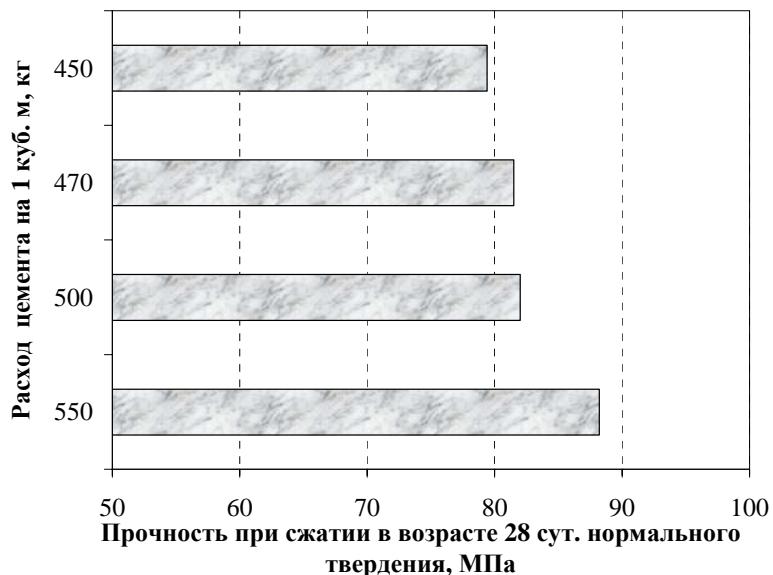


Рис. 2. Влияние расхода цемента ПЦ I-500 в смесях с фиксированным значением В/Ц на прочность пластифицированного бетона.

Современные модифицирующие добавки разнообразны и по вещественному составу - они могут содержать не только растворимые

органические и неорганические вещества, но и нерастворимую в воде минеральную основу, формируя органо-минеральные комплексы.

В наших исследованиях по ряду причин, проанализированных в работе [3], был использован комплекс, содержащий метакаолин [4,5,6]. Эффекты действия метакаолина связывают преимущественно с его пущолановой активностью и уплотнением цементной матрицы, известно также использование метакаолина при изготовлении расширяющихся гидравлических вяжущих (т.н. цемент Матоушека следующего состава: портландцемент – 65 %, метакаолин – 22 %, гипс – 13 %). Исследования кинетики развития деформаций линейного расширения и самонапряжения образцов вяжущих веществ, полученных введением в состав портландцемента 20 и 25 % расширяющей добавки на основе метакаолина (твердение в водных условиях при 20 °C), приведенные в работе [7], показали, что стабилизация процессов расширения и самонапряжения происходит на 14 сутки твердения, при этом образцы показали расширение на уровне 0,1-0,2% и самонапряжение - 1,8 - 2 МПа. Эта информация достаточно важна для бетонов специального назначения.

В Украине производятся органо-минеральные добавки под торговой маркой “Геокон” [8] компанией ООО «Георесурс», базовыми компонентами которых являются суперпластификатор типа «НФ» и метакаолин, получаемый на основе отечественных месторождений каолина [9]. Опыт использования этой добавки на ведущих украинских предприятиях стройиндустрии подтвердил ее эффективность (табл. 3) [10,11].

Таблица 3
Влияние модификатора “Геокон-Г” на свойства бетонных смесей и бетонов

№ п/п	В/Ц	Расход добавки, % от массы цемента	ОК, см	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, суток					Водопогл., %	Марка по водо- непрониц.		
				нормальное твердение		после ТВО						
				3	7	28	1	28				
1	0,46	-	12...16	26	37	48	33	56	3,2	W4		
2	0,39	3	18	35	51	61	47	69	2,1	W6		
3	0,36	6	19...20	44	56	74	56	67	1,9	W10		

В табл. 4 приведены сравнительные характеристики бетонных смесей и бетонов, свидетельствующие о том, что добавка “Геокон-Г”(составы 2, 4) действует более эффективно по критериям сохранности бетонной смеси и прочности бетона, чем раздельно введенные СП «С-3» и метакаолин (составы 1, 3). Очевидно, это связано как с рецептурными, так и технологическими особенностями этой добавки.

Нашиими исследованиями была установлена целесообразность использования этой добавки в составе бетонной смеси для железобетонных

труб, применяемых для микротуннелирования, с немедленной распалубкой после их вертикального формования и без тепловой обработки. На рис. 3 и рис. 4 приведены полученные зависимости изменения прочности бетона от содержания комплексной добавки, в том числе с вариантами раздельного введения компонентов, расхода портландцемента ПЦ I-500. Наиболее важными, на наш взгляд, являются данные о возможности весьма существенного сокращения расхода цемента при использовании добавки (рис. 4).

Таблица 4

Результаты определения влияния способа введения суперпластификатора и метакаолина на свойства бетонных смесей и бетонов

№ п/п	Составы бетонов, кг/м ³						OK, см	Сохран- ность бетонной смеси τ_{22-18}^c , час	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, суток							
	Ц	СП	МТК	Геокон					3	7	28					
				общее	В том числе											
					СП	МТК										
1	500	6,0	44,0	-	-	-	22	2,1	42,2	62,5	76,5					
2	500			50	6,0	44,0	23	2,4	48,9	66,5	83,3					
3	500	7,2	52,8	-	-	-	22	1,5	49,0	63,9	86,9					
4	500				7,2	52,8	23	1,9	48,3	72,5	92,7					

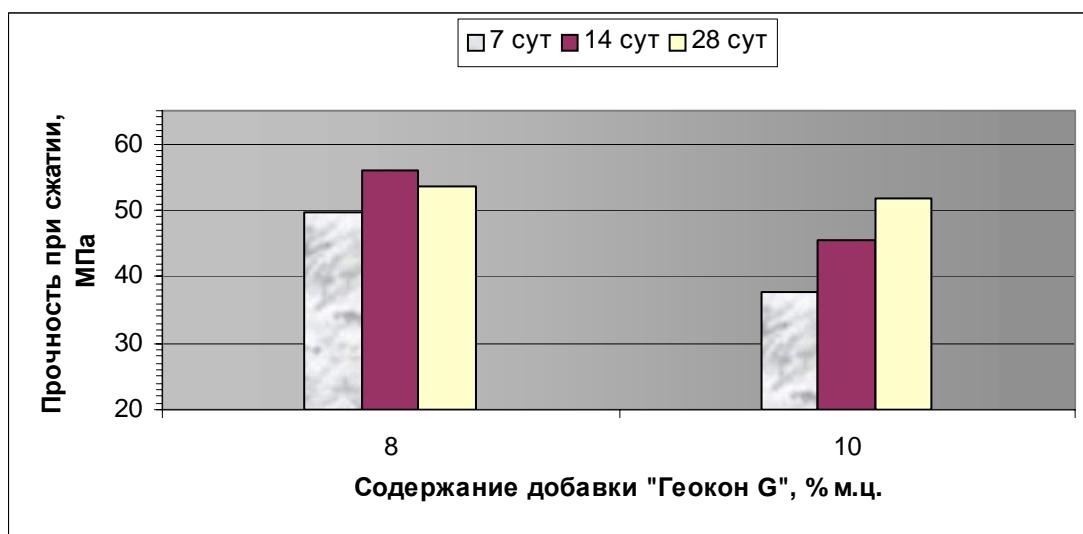


Рис.3. Зависимость прочности бетона от расхода органо-минерального комплекса «Геокон Г»

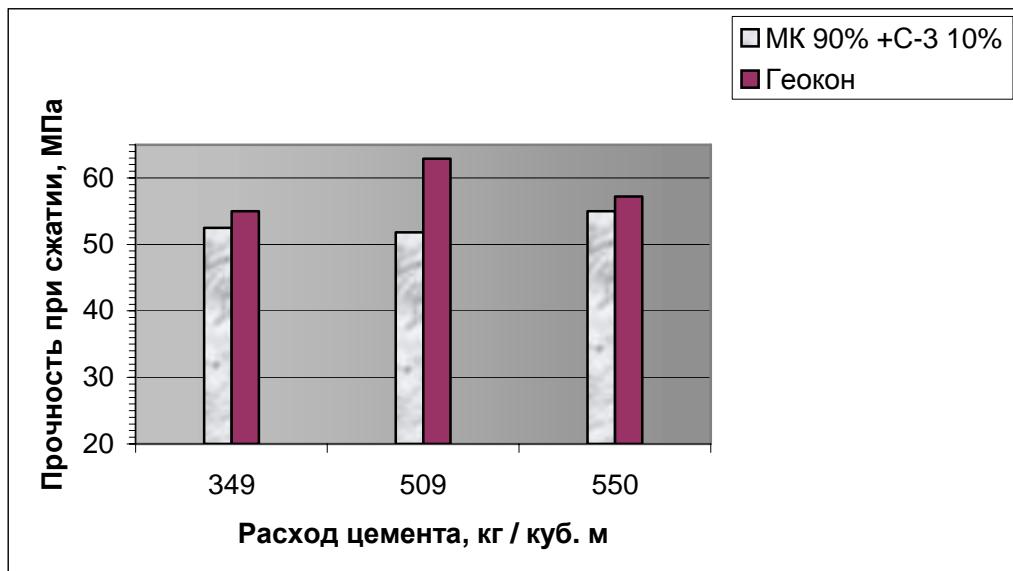


Рис. 4 – Влияние добавки на прочность бетона при разном расходе портландцемента (расход добавки – 8% от массы цемента)

Несомненно, роль модифицирующих добавок нельзя рассматривать в отрыве от цементных систем. Среди основных тенденций удешевления цемента (а соответственно и бетона) – уменьшение клинкерной составляющей за счет активных минеральных добавок. Отечественная цементная промышленность использует с этой целью шлаки и топливные золы уноса. С учетом этого особенно актуальным является выбор химических добавок для таких цементов, что в значительной мере обосновывает эффективность их применения в бетоне.

Нашиими исследованиями получены высокопрочные бетоны классов В50 - В60 при использовании наиболее распространенного и употребляемого в Украине цемента ПЦ II/A-Ш-400 содержащего 20% шлака вместо высокомарочного бездобавочного цемента (рис. 5). Обязательным условием при этом является использование СП типов «ПА» или «П», которые обеспечивают высокую подвижность бетонной смеси (марка П4) при значениях В/Ц в пределах 0,27...0,33. В этом случае при В/Ц = 0,27 на цементе ПЦ II/A-Ш-400 при его расходе в пределах рекомендуемых СНиП 5.01.23-83 получен бетон прочностью 82-85 МПа на 28 сутки.

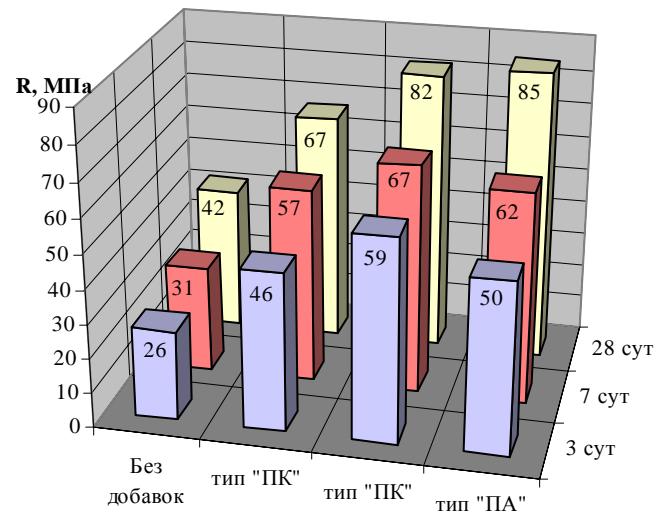


Рис. 5. Прочность бетона на основе ПЦ II/AШ-400 и СП разных типов.

К особенностям товарных смесей на основе добавочных цементов относятся - более продолжительная сохранность удобоукладываемости бетонной смеси (рис. 6) и замедленный набор прочности бетона в ранние сроки твердения (рис. 7), что устраняется на 28 сутки. Если первая особенность является преимуществом, определяющим возможность увеличения времени транспортирования бетонной смеси, то вторая - недостатком, определяющим удлинение интервалов между перемещениями опалубки.

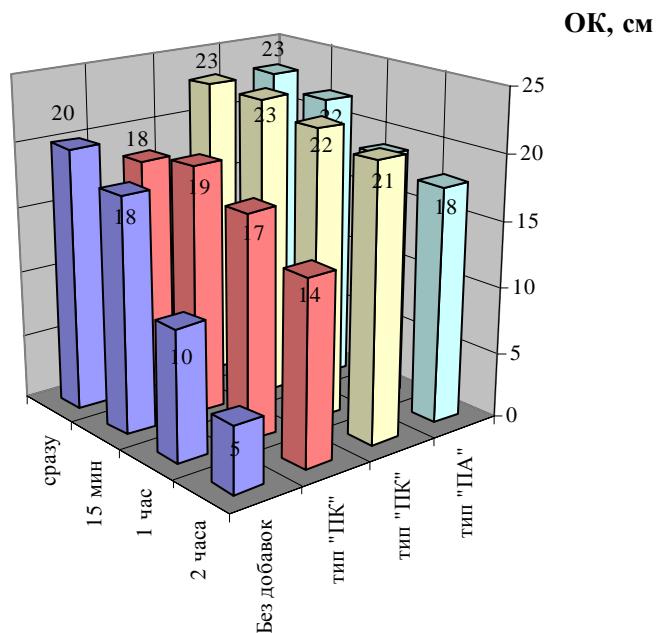


Рис. 6. Изменение удобоукладываемости товарных бетонных смесей при использовании цемента ПЦ II/A-Ш-400 и СП разных типов.

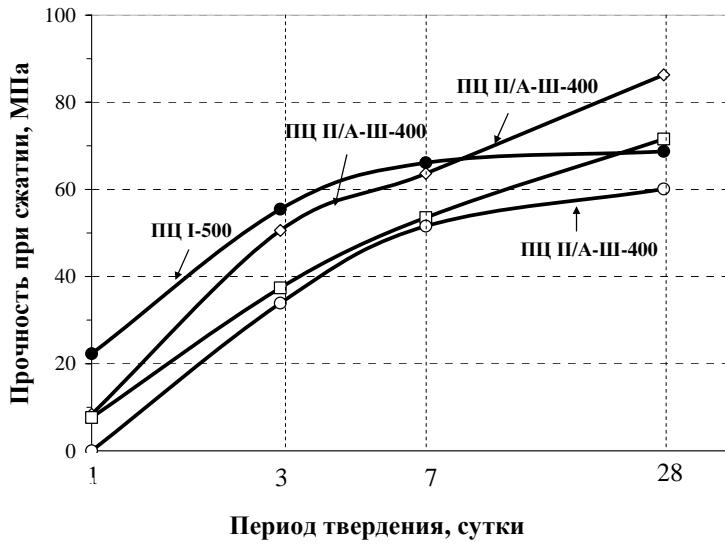


Рис. 7. Кинетика набора прочности бетона на основе цемента ПЦ II/AШ-400 и ПЦ I-500, модифицированных СП типа «ПА»

Целесообразность уменьшения клинкерной составляющей в составе цемента для товарных бетонных смесей подтверждена при сравнении эффективности использования ПЦ II/AШ-400 и ШПЦ III/A-400 по показателю сохранности удобоукладываемости и прочности бетона класса В30 во времени [13]. Уменьшение клинкера в цементе (соответственно с расходом его в бетоне $376 \text{ кг}/\text{м}^3$ и $235 \text{ кг}/\text{м}^3$) обеспечивает снижение В/Ц с 0,4 до 0,37 и повышение плотности смеси. Значительно улучшается жизнеспособность бетонной смеси (табл. 5), что является исключительно важным для транспортировки товарных бетонных смесей при высоких температурах летнего периода.

Очевидно, что ранняя прочность бетона на основе ШПЦ III/A-400 меньше, чем аналога на основе ПЦ II/AШ-400. Однако такое различие достаточно быстро сокращается (рис. 8): в нормальных условиях прочность такого бетона на 3 сут составляет 53% от прочности аналога, на 7 сут – 60%, на 28 сут – 83%, на 90 сут – 107%. Подобная закономерность сохраняется и для других условий твердения.

Полученные нами результаты позволяют считать перспективным развитие исследований по применению шлакопортландцемента в товарных бетонных смесях, особенно для бетонирования специальных объектов.

Приведенные результаты и их сопоставление с известными представлениями о роли цементного теста позволяет заключить, что рациональные решения по минимизации расхода цемента в бетоне могут быть связанными с изменением именно этого фактора [12]. При этом состав такого теста возможно регулировать как за счет активной минеральной добавки в направлении уменьшения клинкерной составляющей, так и природы химической добавки, прежде всего, из группы СП [14]. Это послужило предпосылкой к выполнению авторами системных исследований

золосодержащих товарных бетонных смесей для высокофункциональных бетонов [15,16,17]. Это направление бетоноведения широко развивается во всем мире и имеет свои региональные и концептуальные различия.

Анализ результатов, приведенных на рис. 9, 10 свидетельствует о том, что показатели ранней прочности бетона класса В30, которые превышают значения для контрольного состава (17 МПа), могут быть получены с минимальной водопотребностью и максимальной жизнеспособностью бетонной смеси при уменьшении клинкерной составляющей цемента на 38% за счет участия в формировании цементного теста золы-уноса и СП как «ПА» так и «НФ» типов. При этом марка бетона может увеличиться на 10...40% по сравнению с 100%-ным содержанием клинкерной составляющей в цементе.

Фактически установлено, что дозировка бездобавочного цемента для бетона класса В30 может быть минимизирована до 300 кг/м³.

Таблица 5
Влияние типа цемента на жизнеспособность бетонной смеси

Тип цемента	ПЦ II/AШ-400		ШПЦ III/A-400	
СП типа „НФ”, % от массы цем.по сух. веществу	0,5	-	0,5	-
СП типа “ПА”, % по объему от массы цемента	-	0,8	-	0,8
Вода, л/м ³ (В/Ц)	190 (0,40)	170 (0,38)	175 (0,37)	155 (0,34)
Средняя плотность бетонной смеси, кг/м ³	2400	2455	2457	2460
ОК, см, через	15 мин	20	22	20
	1 час	15	19	20
	2 часа	12	16	17

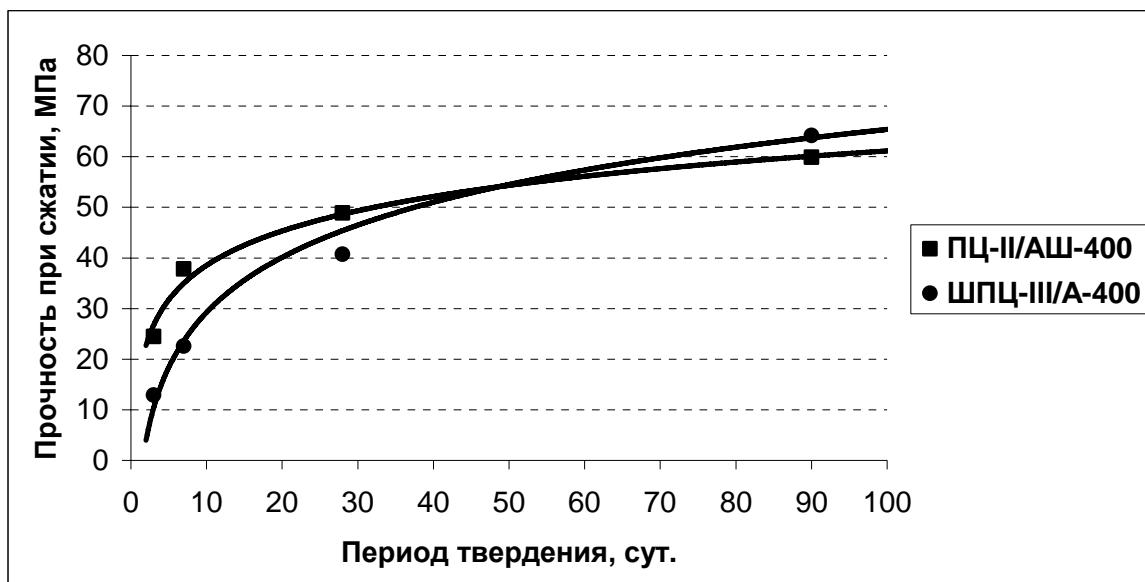
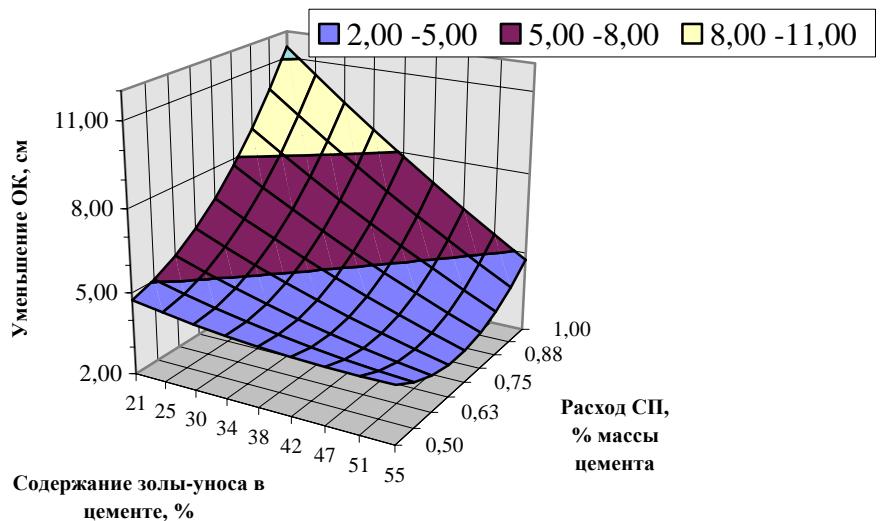


Рис. 8. Кинетика изменения прочности бетона в зависимости от типа цемента (расход 470 кг/м³) в нормальных условиях твердения.

а) с СП типа „НФ”



б) с СП типа “ПА”

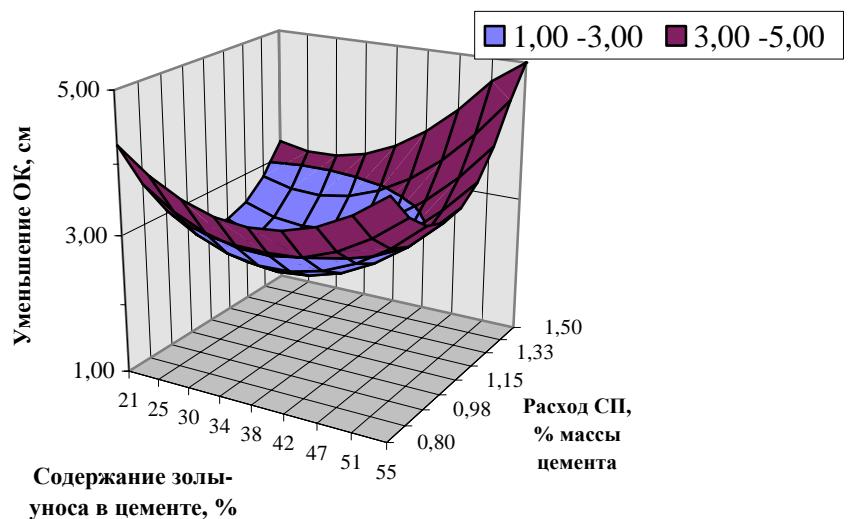


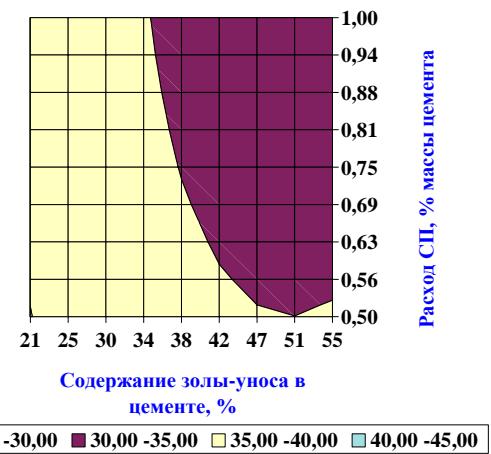
Рис. 9. Изопараметрическая диаграмма изменения подвижности бетонной смеси через 2 часа после приготовления в зависимости от типа и расхода СП при варьировании содержания золы-уноса в составе цемента.

с СП типа „НФ”

а) 3 сут.

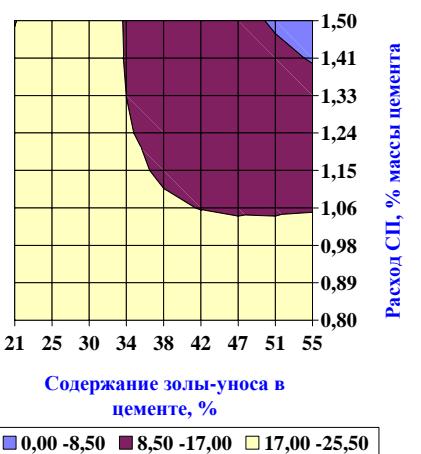


б) 28 сут.



с СП типа “ПА”

в) 3 сут.



г) 28 сут.

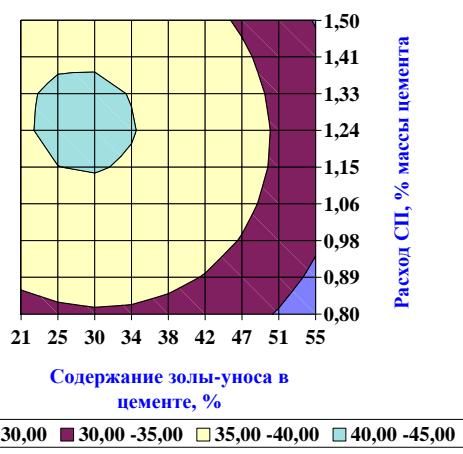


Рис. 10. Проекции поверхностей отклика зависимости прочности бетона при сжатии от типа и расхода СП при варьировании содержания золы-уноса в составе цемента.

Таким образом, при системном подходе к выбору модифицирующих добавок учитывающем совместимость их химической природы с минеральным комплексом, применение высокомарочных бездобавочных цементов не является обязательным условием получения высокофункциональных бетонов, в т.ч. высокопрочных, из высокоподвижных товарных смесей. Особая роль в такой системе принадлежит молекулярной архитектуре СП, чему посвящены специальные исследования отечественных и зарубежных авторов [18].

Благодаря особенностям химического и зернового состава такие минеральные добавки как зола-унос, могут рассматриваться не только как

пуццолановая составляющая цемента, но и как компонент моногофракционного заполнителя (МФЗ).

Так, введение золы-уноса в соответствии с кривой рассева (рис. 11) позволило получить высокоподвижные бетонные смеси с расходом цемента от 200 до 500 кг/м³ (рис. 12). При этом открывается перспектива значительного снижения расхода цемента при обеспечении проектной прочности бетона (рис. 13).

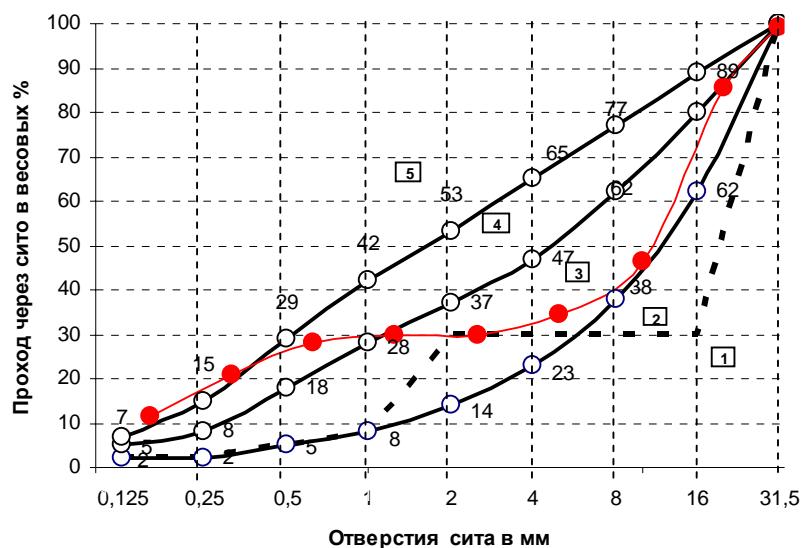


Рис. 11. Ситовые кривые заполнителей с использованием щебня фракций – 5-10 и 10-20 мм и золы-уноса.

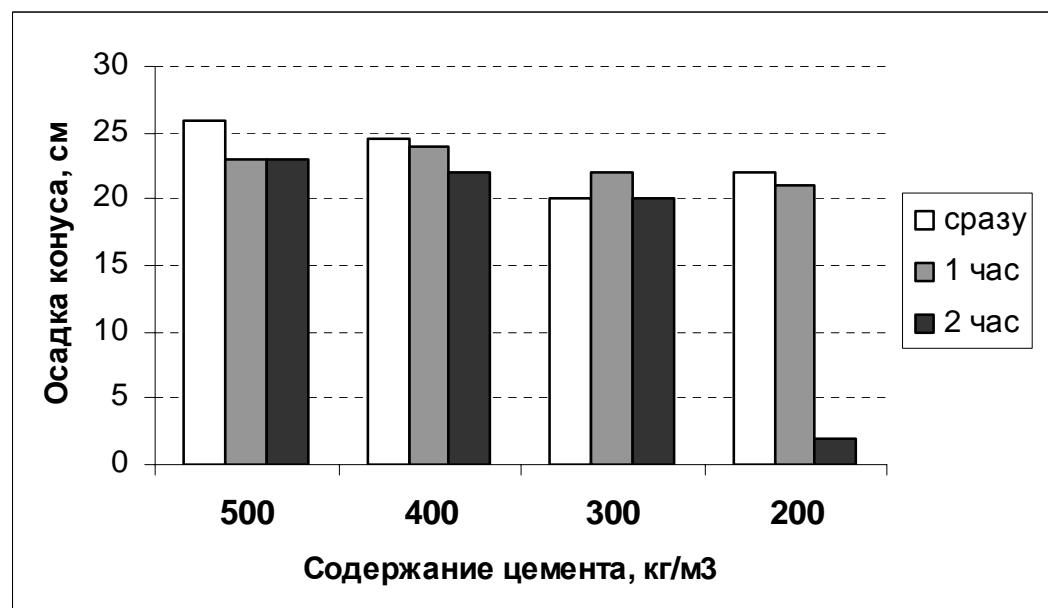


Рис.12. Подвижность бетонной смеси с золой-уносом в составе МФЗ, цементом ПЦ II/AШ-400 и СП

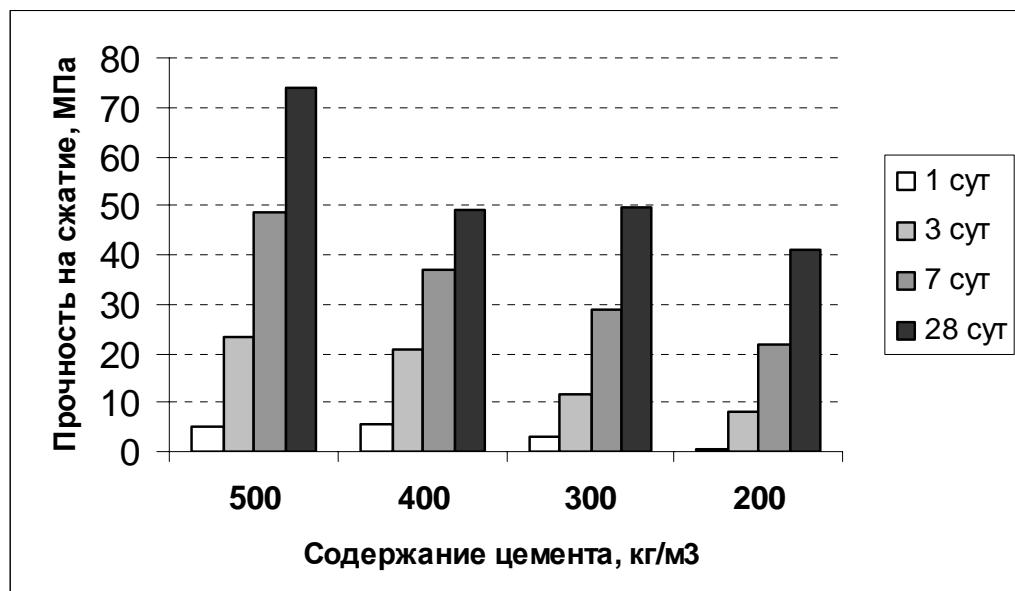


Рис.13. Прочность бетонной смеси с золой-уносом в составе МФЗ, цементом ПЦ II/AШ-400 и СП

Необходимо отметить, что в достижении вышеуказанных эффектов ключевая роль принадлежит рациональному применению высокоэффективных суперпластификаторов, в том числе с различной молекулярной архитектурой. В данных экспериментах лучшие результаты получены с использованием СП поликарбоксилатного типа, имеющего длинные боковые цепи.

Обоснованный выбор молекулярной структуры СП позволяет повысить эффективность использования золы-уноса - существенно снизить расход клинкерной составляющей цемента при обеспечении высоких реологических характеристик бетонной смеси и регламентированных прочностных характеристик бетона, в т.ч. на ранних сроках твердения.

Заключение

Представленные в работе закономерности являются результатом накопленного многолетнего опыта авторов при работе с такими компаниями, как ЗАО "Позняки-жил-строй", ОАО «ЗЖБК им. С. Ковальской», ОАО «Комбинат стройиндустрии» (г. Киев), ООО «Интершляхбуд» (г. Чернигов), «НУКЕМ» (NUKEM Technologies GmbH, Германия) и др. Они свидетельствуют о том, что для бетонов нового поколения приоритетной является взаимная организованность элементов системы, когда уменьшается значимость их индивидуальных свойств и определяющими становятся кооперативные явления. При этом могут возникать «пороговые явления» – скачкообразные изменения свойств, исследование которых и управление ими является предметом фундаментальных научных исследований с целью получения экстремального положительного результата. Эта особенность, с одной стороны, значительно усложняет задачу проектирования состава

бетона (часто делая ее практически нерешаемой в условиях заводской лаборатории), но с другой позволяет совершенствовать и расширять функциональность получаемых бетонов, в том числе открывает возможность значительного сокращения клинкерной составляющей цемента в товарных бетонных смесях для бетонов самого разного назначения.

Список использованных источников

1. Руководство по подбору составов тяжелого бетона /НИИ бетона и железобетона Госстроя СССР. – М.: Стройиздат, 1979. – 103 с.
2. Damtoft J.S., Herfort D., Yde E. Concrete binders, mineral additions and chemical admixtures: state of the art and challengers for the 21st centure // Intern. Congress “Creating with Concrete”, Opening and Leader Papers of the Proceedings. - University of Dundee, Scotland, UK, 1999.- pp. 153-168.
3. Л.Й.Дворкін, Н.В.Лушнікова, Р.Ф.Рунова, В.В.Троян Р86 Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах: Монографія – Видавництво КНУБіА, 2007.- 214 с.
4. Рунова Р.Ф., Троян В.В. Пуцоланові властивості термоактивованих каолінів різного генезису // Зб. «Будівельні матеріали та вироби». № 4 - К., НІІСМИ, 2005. – С. 12-15.
5. Рунова Р.Ф., Троян В.В. Метакаолін в технології сухих будівельних сумішей // Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві: Зб.наук. праць. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2006 – 331 с.
6. Дворкін Л.Й., Лушнікова Н.В., Рунова Р.Ф., Троян В.В. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах. К., 2007.- 214 с.
7. Кардумян Г.С., Дондуков В.Г., Исаев С.А. Новый органоминеральный модификатор серии МБ для производства сухих строительных смесей специального назначения//Сухие строительные смеси для 21 века: технология и бизнес. Сб. докл. С.-Петербург.:2005. С-25.
8. ТУ У В.2.7-26.2-24917660-002 Модифікатори бетону “Геокон Г”. Технічні умови.
9. ТУ У В.2.7-16403272.005-99 Метакаолін. Технічні умови.
10. Рунова Р.Ф., Гирштель Г.Б., Глазкова С.В., Кириченко И.О. Модифицированные бетоны для специального строительства // Будівельні конструкції: Міжвідомчий науково-технічний збірник. – К.:НДІБК, 2004. – Вип. 60 – С. 582-584.
11. Гирштель Г.Б., Шейнич П.А. Высокопрочный бетон для высотного монолитного домостроения. //Зб. «Бетон і залізобетон в сучасному будівництві: актуальні питання виробництва та застосування». К.:НДІБМВ -2006. - С. 29-33.
12. Рунова Р.Ф., Руденко И.И., Гоц В.И., Шилюк П.С. Снижение расхода цемента как путь обеспечения долговечности бетона // Міжвідомчий наук.-техн.зб. „Науково-технічні проблеми сучасного залізобетону”. – Київ, НДІБК. - Т. 2. - 2005. - С. 42-50.
13. Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Руденко И.И., Ледовских Д.А. Эффективность шлаковых цементов // Тр. 7-й Межд. научн.-техн. конф., 2-е научные чтения по цементу «Энергосберегающие технологии при производстве цемента», С.-Петербург, 2005, с. 67-73.
14. Шилюк П.С., Гоц В.И., Рунова Р.Ф., Руденко И.И. Полифункциональные добавки на основе поликарилатов у пуцолановых цементах // Будівництво України. – 2004. -№7. - С.28-32.
15. Шилюк П.С., Гоц В.И., Рунова Р.Ф., Руденко И.И. Використання пластифікованих пуцоланових цементів у товарних бетонних сумішах // Будівництво України. – 2004. - №8. - С.23-27.
16. Рунова Р.Ф., Руденко И.И., Гоц В.И., Шилюк П.С. Эффективность действия

- суперпластификаторов в бетонных смесях на основе пуцоланового цемента // Зб. НУВГП. . – Рівне, 2005. -Вип. 13– С.86-95.**
- 17. Рунова Р.Ф., Руденко И.И., Гоц В.И., Шилюк П.С. Использование пуцоланового цемента для решения некоторых проблем технологии товарного бетона // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: Наук.-техн. зб. - 2005. - № 20. – С. 15-19.**
- 18. Рунова Р.Ф., Руденко И.И., Троян В.В. Анализ факторов, определяющих свойства товарных бетонных смесей// Материалы 1-й Международной научно-практической конференции «ТОВАРНЫЙ БЕТОН — НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ В СТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ». Харьков 2008.**