

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-9-8-19

^{1,*}Леденев А.А., ^{1,2}Козодаев С.П., ²Перцев В.Т., ^{1,2}Баранов Е.В.,
¹Загоруйко Т.В., ¹Внуков Д.Н.

¹Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил,
Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина

²Воронежский государственный технический университет

*E-mail: ledenoff@mail.ru

МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ЦЕМЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Аннотация. В статье рассмотрено одно из направлений развития научно-практических основ технологии цементных бетонов, связанное с применением органоминеральных добавок, позволяющих улучшать физико-механические характеристики изделий и конструкций. Целью работы является определение механизма действия органоминеральных добавок, включающих компоненты различной физико-химической природы и экспериментальная оценка их влияния на минерально-фазовый состав и свойства цементной системы. В исследованиях применяли органоминеральные добавки, для которых рассмотрены и приняты новые виды составляющих различной физико-химической природы. Изучение возможных механизмов влияния органоминеральных добавок проводили на цементном тесте, а также на затвердевшей цементной системе с применением рентгенофазового анализа. Установлено влияние органоминеральных добавок на свойства обводненных и затвердевших цементных систем. Определено влияние органоминеральных добавок, включающих компоненты различной физико-химической природы, на изменение минерально-фазового состава новообразований в процессе гидратационного твердения и прочность цементного камня. Полученные данные позволяют расширить представления о влиянии органоминеральных добавок на состав и свойства цементной системы и предложить доступные сырьевые компоненты в новых эффективных органоминеральных добавках для получения цементных бетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: органоминеральные добавки для бетона, минеральные добавки для бетона, химические добавки для бетона, цементная система, рентгенофазовый анализ.

Введение. Развитие научно-практических основ технологии цементных бетонов, включающее обоснование выбора сырьевых компонентов, проектирование и расчет состава, управление физико-химическими процессами структурообразования, позволит обеспечить улучшение эксплуатационных характеристик изделий и конструкций на их основе. На современном этапе развитие технологии бетона связано с получением требуемого комплекса свойств при применении многокомпонентных смесей с органоминеральными добавками (ОМД) [1–3].

Комплексные ОМД находят все более широкое применение в цементных бетонах. В области разработки ОМД проведены многочисленные исследования, основополагающими из которых являются работы, позволившие на ряде промышленных предприятий России наладить выпуск следующих добавок: модификаторы марки МБ-01, МБ-30С, МБ-50С и МБ-100С; ПОЛИПЛАСТ-1 МБ и другие [1, 4]. Основными составляющими указанных ОМД являются минеральный микронаполнитель – микрокремнезем и поверхностно-активное вещество (ПАВ) – суперпластификатор на основе нафталинсульфокислоты и формальдегида.

Вместе с тем, компоненты данных ОМД являются относительно дорогостоящими материалами с учетом условий их получения и поставки. Повысить эффективность применения ОМД можно путем расширения базы минеральных и химических составляющих, в том числе местных и доступных для различных регионов страны, а также за счет реализации новых технологий получения таких добавок.

В исследованиях [5] предложены ОМД на основе цементной пыли, патоки и суперпластификатора С-3, применение которых позволило получить быстротвердеющие и высокопрочные бетоны. Определена структурообразующая роль ОМД, включающих минеральный компонент алюмосиликатного состава – пумицит и пластификатор на основе фенолоацетоновой смолы, при твердении цементных композиций [6].

Положительное влияние ОМД, включающих минеральные компоненты – золу-унос и микрокремнезем и химические компоненты – гидрофобизатор, технические лигносульфонаты и тиосульфат натрия, на улучшение свойств цементных систем, а также физико-механических и деформативных свойства бетона показано в работе [7].

В исследованиях [8] с применением минеральных компонентов – смеси гипса и метакаолина и суперпластификаторов С-3 или ЛСТ предложены ОМД для получения высокопрочных бетонов с компенсированной усадкой и улучшенными деформативными свойствами. Перспективность применения метакаолина в составе ОМД для модифицирования структуры и свойств цементного камня и бетона также показана в работе [9]. Установлено, что применение таких ОМД с суперпластификатором СП-1 позволяет получать быстротвердеющие бетоны с высокими показателями долговечности для строительства дорог, гидротехнических и других ответственных сооружений.

В исследованиях [10] показана эффективность использования ОМД на основе вулканогенно-осадочных пород и пластифицирующей добавки Melment F-10, применение которой способствует повышению прочности цементного камня и обеспечению требуемых характеристик изделий.

Возможность применения в составе ОМД диатомита в качестве минерального компонента, ускорителя твердения и суперпластификатора «Хидетал» рассмотрена в исследованиях [11]. Показано, что применение данной ОМД позволяет повысить реологическую эффективность суперпластификатора и увеличить прочностные показатели цементной системы.

В работе [12] предложена комплексная модифицирующая добавка, состоящая из суперпластификатора С-3, гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости и золы рисовой шелухи, с использованием которой получен бетон плотной структуры для строительства и ремонта гидротехнических сооружений.

Проведенный теоретический анализ возможных механизмов действия ОМД в цементной системе показывает, что при оценке эффективности минеральных компонентов в основном учитывается «химический» фактор, обусловленный химико-минералогическим составом и активностью, а также «физический» фактор, связанный с получением плотных структур цементного камня. Однако механизм действия минеральных компонентов на гетерогенную цементную систему чрезвычайно сложен и отличается многофункциональностью и разнонаправленностью. С увеличением дисперсности вследствие высокой поверхностной активности тонкодисперсных минеральных компонентов на этапе раннего структурообразования реализуются межчастичные и межфазные взаимодействия, для которых характерно агрегирование и формирование неоднородной микроструктуры с высокой пористо-

стью и пустотностью [13–15]. Химическое взаимодействие с составляющими в твердеющей системе «портландцемент–ОМД» может проявляться позже при схватывании и твердении цементного камня. Это может приводить к изменению минерально-фазового состава, образованию комплекса дополнительных соединений и увеличению прочностных свойств цементного камня. В связи с этим необходимы детальные комплексные исследования, позволяющие уточнить механизм действия ОМД в цементных системах на различных этапах структурообразования.

Что касается химических компонентов ОМД, то важным представляется рассмотрение в исследованиях новых пластифицирующих добавок в составе ОМД. При их применении необходимо учитывать различную основу ПАВ, определяющую эффективность действия ОМД на этапе раннего структурообразования [16–18]. Как правило, механизм этой составляющей ОМД в цементной системе состоит в активном воздействии на поверхностные явления, в проявлении ионно-электростатических сил, возникающих при адсорбции молекул добавки на поверхности частиц, в изменении реологических характеристик цементных систем и модифицирующем воздействии на структуру цементной системы с изменением ее свойств [19–23].

На основании вышеизложенного актуальным направлением повышения эффективности ОМД является реализация комплексного системного подхода в изучении и применении новых минеральных и органических компонентов, позволяющих без существенного изменения технологических переделов получать цементные бетоны с улучшенными показателями физико-механических свойств: по прочности, по морозостойкости и водонепроницаемости, с низкими водопоглощением и истираемостью и др. Для обеспечения требуемых характеристик бетона в состав ОМД могут входить такие химические добавки как ускорители твердения, замедлители твердения, воздухововлекающие добавки и др. Важным представляется расширение номенклатурного перечня ОМД для цементных систем, содержащих различные минеральные компоненты, желателен получаемые из местного сырья, а также рассмотрение в исследованиях новых органических ПАВ.

При реализации направления по расширению базы составляющих ОМД ранее выполненными исследованиями [13] выделены следующие классификационные признаки минеральных компонентов, позволяющие их систематизировать:

1) по происхождению (генезису): природные магматические, осадочные или метаморфические горные породы; искусственные;

2) по способу получения: помолом; конденсированные методом осаждения;

3) по природе поверхности: кислотные; основные;

4) по механизму действия в цементной системе: инертные; химически активные;

5) по химико-минералогическому составу: мономинеральные (группа кварца, группа карбонатов); полиминеральные (группа алюмосиликатов, комплексные минералы).

Органический компонент (пластификатор) добавки классифицируется по: природе, механизму действия в цементной системе.

При анализе классификационных признаков установлены факторы, определяющие механизм действия ОМД и ее эффективность в цементной системе, основными из которых являются:

- химико-минералогический, гранулометрический состав;

- структура и свойства поверхности (дисперсность, морфология, шероховатость, водородный показатель рН и др.) [13].

При выявлении механизмов действия и эффективности ОМД с учетом перечисленных факторов необходима комплексная оценка влияния ее составляющих как на этапы раннего структурообразования, проявляющегося в изменении свойств смесей, а также на процессы схватывания и твердения с учетом формирующегося минерально-фазового состава в процессе гидратационного твердения. Идентификация минерально-фазового состава затвердевшей цементной системы позволит уточнить механизм действия ОМД и оценить влияние характеристик составляющих на физико-механические свойства цементного камня. Таким образом, дальнейшие исследования, направленные на расширение и углубление представлений о механизме действия добавок в системе «портландцемент-ОМД», в зависимости от вида составляющих ОМД, являющихся доступными для различных регионов страны, позволят расширить ассортимент ОМД и повысить их эффективность применения в цементных системах.

Целью работы является определение механизма действия органо-минеральных добавок, включающих компоненты различной физико-химической природы и экспериментальная оценка их влияния на минерально-фазовый состав и свойства цементной системы.

Методология исследований, сырьевые материалы. Реализация поставленной цели предусматривает проведение исследований, обуславливающих применение минеральных и химических составляющих ОМД, относящихся к отмеченным выше различным классификационным признакам и отличающихся по механизму

действия с экспериментальной оценкой их влияния на минерально-фазовый состав и свойства цементной системы.

Принимались минеральные составляющие ОМД, характерные для Центрально-Черноземных и Южных областей и регионов России.

В качестве природных осадочных минеральных составляющих ОМД приняты:

- кварцевый песок (Воронежская обл., Хохольский карьер);

- известняк (Липецкая обл., Елецкий карьер);

- известняк (Усть-Джегутинское месторождение, Карачаево-Черкесская Республика);

- известняк Усть-Джегутинский (обработанный, Карачаево-Черкесская Республика);

- биокремнезем (активированный диатомит, ООО «Торговый Дом «ВЕФТ», г. Королев).

В качестве природных магматических минеральных составляющих ОМД приняты:

- вулканический туф (Каменское месторождение, Кабардино-Балкарская Республика);

- вулканический пепел (Заюковское месторождение, Кабардино-Балкарская Республика).

В качестве искусственных составляющих ОМД приняты:

- гранулированный доменный шлак Липецкого металлургического комбината;

- золошлаковые отходы ТЭЦ (г. Воронеж).

Характеристики минеральных составляющих для ОМД представлены в таблицах 1–4.

Подготовка минеральных составляющих ОМД, таких как кварцевый песок, известняки Елецкий и Усть-Джегутинский, вулканические туф и пепел, гранулированный доменный шлак и золошлаковые отходы ТЭЦ, заключалась в их предварительном помоле в шаровой мельнице до дисперсности 700 м²/кг. Применяемый биокремнезем представляет собой тонкодисперсный диоксид кремния биогенного происхождения, получаемый в результате специальной комбинированной обработки природного диатомита до дисперсности 2000 м²/кг. Известняк Усть-Джегутинский с дисперсностью 1000 м²/кг получен при термообработке тонкомолотого известняка.

В качестве ПАВ в составе ОМД применялись пластификаторы различные по природе и механизму действия. Применялись ПАВ: суперпластификатор С-3 и комплексная пластифицирующе-воздуховлекающая добавка «Кратасол ПФМ». Суперпластификатор С-3 имеет в основе сульфированные нафталинформальдегидные соединения и относится к группе анионоактивных ПАВ, содержащих смеси олигомеров и полимеров, являющихся основой «активного вещества», и непрореагировавшую соль β-нафталинсульфокислоты и сульфата натрия. Основу комплексной

пластифицирующе-воздухововлекающей добавки «Кратасол ПФМ» составляет полиметилен – соль β -нафталинсульфоната и воздухововлекающий компонент [13–15].

Таблица 1

Характеристика природных кремнеземистых минеральных составляющих ОМД

№ п/п	Вид составляющей	Дисперсность, м ² /кг	Химический состав, %					
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	Na ₂ O+ K ₂ O	MgO
1	кварцевый песок	700	97,6	0,7	1,3	0,4	–	–
2	биокремнезем	2000	88,0	-	7,1	2,8	1,3	0,8

Таблица 2

Характеристика природных карбонатных минеральных составляющих ОМД

№ п/п	Вид составляющей	Дисперсность, м ² /кг	Химический состав, %					
			CaCO ₃	MgCO ₃	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaSO ₄	Na ₂ O+ K ₂ O	прочее
1	известняк Елецкий	700	97,3	0,7	0,4	0,05	0,05	1,5
2	известняк Усть-Джегутинский	700	96,5	0,8	0,45	0,07	0,08	2,1
3	известняк Усть-Джегутинский обработанный	1000	96,5	0,8	0,45	0,07	0,08	2,1

Таблица 3

Характеристика природных вулканических минеральных составляющих ОМД

№ п/п	Вид составляющей	Дисперсность, м ² /кг	Химический состав, %						
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	Na ₂ O+ K ₂ O	MgO	прочее
1	вулканический туф	700	75,0	1,3	15,3	1,8	5,2	1,3	0,1
2	вулканический пепел	700	74,0	1,2	14,5	1,5	7,6	1,1	0,1

Таблица 4

Характеристика искусственных минеральных составляющих ОМД

№ п/п	Вид составляющей	Дисперсность, м ² /кг	Химический состав, %						
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	Na ₂ O+ K ₂ O	MgO	прочее
1	гранулированный доменный шлак	700	38,1	44,5	10,7	0,5	–	5,4	0,8
2	золошлаковые отходы ТЭЦ	700	62,7	7,0	18,5	8,4	0,4	1,0	2

Считается, что механизм действия ПАВ добавок суперпластификаторов С-3 и «Кратасол ПФМ» применяемых в ОМД схож и обеспечивается за счет электростатического отталкивания частиц при повышении значений дзета-потенциала, он проявляется в пластификации и водоредуцировании, а также в модифицировании структуры затвердевших цементных систем [13–15]. Отличительной особенностью «Кратасол ПФМ» является содержание дополнительного компонента – воздухововлекающей ПАВ.

Характеристики применяемых ПАВ в ОМД представлены в таблице 5.

Технология получения ОМД заключалась в том, что на минеральный компонент с различной удельной площадью поверхности ПАВ наносилось преадсорбционно в результате их совместного сухого помола в шаровой мельнице в течение 15–30 мин [13–15]. В итоге получалась ОМД, соотношение компонентов в которой принималось таким образом, чтобы обеспечивалась требуемая дозировка ПАВ – 0,8 % от массы цемента и минерального компонента – 10 % на расчетный объем исследуемой цементной системы.

Таблица 5

Характеристики применяемых ПАВ в ОМД

№ п/п	Наименование	Класс	Состав (природа)	Основной эффект в механизме действия
1	С-3	пластифицирующая	нафталин-формальдегидные соединения	электростатическое отталкивание
2	«Кратасол ПФМ»	комплексная пластифицирующе-воздуховлекающая	нафталинсульфонаты и воздуховлекающие компоненты	электростатическое отталкивание, воздуховлечение

Исследования разработанных ОМД проводили на портландцементе ЦЕМ I 42,5Н производства «Осколцемент» со следующими характеристиками: удельная площадь поверхности 330 м²/кг, нормальная плотность цементного теста 28 %. Минералогический состав применяемого портландцемента, масс. %: С₃S – 68,98; С₂S – 10,87; С₃A – 8,77; С₄AF – 11,38.

Для исследования действия добавок в цементном камне формовались образцы-кубы из цементного теста с ОМД размером 5 × 5 × 5 см в количестве 4 шт. Содержание воды в исследуемых цементных системах варьировалось и подбиралось исходя из равной удобоукладываемости 12–15 см по расплыву вискозиметра Суттарда. При этом оценивалось пластифицирующе-водоредуцирующее действие ОМД на цементное тесто. Испытания на прочность при сжатии образцов-кубов цементного камня проводили после 28 суток нормального твердения. Также испытывались образцы цементного камня без ОМД. Результаты экспериментальных исследований прочности цементного камня с различными ОМД обрабатывались с учетом положений математической статистики.

Для рентгенофазового анализа применялась стандартная методика подготовки проб, которая заключалась в измельчении разрушенных це-

ментных образцов с ОМД до порошкового состояния. Рентгенофазовый анализ минерально-фазового состава затвердевшей системы «портландцемент-ОМД» проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) при использовании CuK_α – излучения с λ = 1,54 Å. В основу прибора заложен универсальный метод анализа, предоставляющий информацию о структуре и фазовом составе цементного камня. Расшифровку рентгенограмм производили по интенсивностям пиков, используя рентгенометрическую картотеку ASTM. В результате измерений получали рентгенограммы продуктов гидратации затвердевшей системы «портландцемент – ОМД». Анализ минерально-фазового состава и свойств цементной системы сводился к сравнению эталонных рентгенограмм (цементный камень без добавок) и рентгенограмм цементного камня с ОМД различного вида.

Основная часть. В ходе выполненных исследований получены результаты определения влияния ОМД различного вида на свойства цементного теста и прочностные свойства цементного камня, обобщенные данные которых представлены в таблицах 6, 7.

По результатам испытаний обводненной цементной системы с добавками различного вида можно отметить следующие явления и механизмы действия ОМД.

Таблица 6

Результаты исследования цементного теста и прочностных свойств цементного камня с ОМД различного вида (ПАВ С-3)

№ п/п	Состав ОМД		Расплыв, см	В/Ц	Прочность, МПа
	минеральный компонент	ПАВ			
1	-	-	12 – 15	0,37	57,6
2	кварцевый песок	С-3		0,29	86,8
3	Елецкий известняк			0,27	76,2
4	Усть-Джегугинский известняк			0,27	72,3
5	Усть-Джегугинский известняк обработанный			0,3	64,2
6	биокремнезем			0,33	71,9
7	вулканический туф			0,27	85,4
8	вулканический пепел			0,26	79,5
9	гранулированный шлак			0,28	82,4
10	золослаковые отходы ТЭЦ			0,29	68,7

Таблица 7

Результаты исследования цементного теста и прочностных свойств цементного камня с ОМД различного вида (ПАВ «Кратасол ПФМ»)

№ п/п	Состав ОМД		Распływ, см	В/Ц	Прочность, МПа
	минеральный компонент	ПАВ			
1	-	-	12 – 15	0,37	57,6
2	кварцевый песок	«Кратасол ПФМ»		0,31	81,8
3	Елецкий известняк			0,28	71,3
4	Усть-Джегутинский известняк			0,28	70,6
5	Усть-Джегутинский известняк обработанный			0,31	63,7
6	биокремнезем			0,36	66,9
7	вулканический туф			0,3	83,6
8	вулканический пепел			0,27	77,1
9	гранулированный шлак			0,31	80,4
10	золашлаковые отходы ТЭЦ			0,33	70,2

Наибольшее пластифицирующе-водоредуцирующее действие при снижении В/Ц до 0,27 проявляется с ОМД на основе карбонатных пород, представленных Елецким и Усть-Джегутинским известняком, за счет энергии активного взаимодействия при адсорбции анионоактивных ПАВ на поверхности заряженных частиц известняков [15]. При использовании в составе ОМД более высокодисперсных компонентов, таких как биокремнезем дисперсностью 2000 м²/кг и Усть-Джегутинский известняк, обработанный дисперсностью 1000 м²/кг, водопотребность цементных смесей значительно выше при равном распыле (табл. 6, 7). Несмотря на высокую дисперсность и предполагаемую активность взаимодействия в твердеющей системе «портландцемент – ОМД» эффективность таких добавок с точки зрения повышения прочности ниже по сравнению с минеральными компонентами дисперсностью 700 м²/кг, что обусловлено формированием структур с высокой пористостью и пустотностью.

Из данных таблиц 6 и 7 видно, что в основном более высокие прочностные показатели зафиксированы у цементного камня с ОМД различного вида с суперпластификатором С-3. Полученные результаты обеспечиваются за счет большего водоредуцирующего действия данного суперпластификатора. Кроме того, относительно низкие показатели прочности цементного камня с ОМД на основе добавки «Кратасол ПФМ» проявляются за счет входящего в ее состав воздухововлекающего компонента, способствующего формированию дополнительной микропористости [13].

Из группы природных осадочных кремнеземистых минеральных компонентов ОМД наибольшая прочность цементного камня 86,8 МПа получена с ОМД на основе кварцевого песка. Из группы природных карбонатных мине-

ральных компонентов ОМД наибольшая прочность цементного камня 76,2 МПа получена с ОМД на основе Елецкого известняка. Из группы природных вулканических минеральных компонентов ОМД наибольшая прочность цементного камня 85,4 МПа получена с ОМД на основе вулканического туфа. Из группы искусственных минеральных компонентов ОМД наибольшая прочность цементного камня 82,4 МПа получена с ОМД на основе гранулированного доменного шлака.

Исходя из полученных результатов, были проанализированы рентгенограммы бездобавочного цементного камня и цементного камня именно с этими ОМД (рис. 1, 2).

На основании анализа рентгенограммы эталонного образца (цементного камня без добавок) установлено, что в затвердевшей системе присутствуют в основном следующие минералы: портландит ($d = 4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,796; 1,69; 1,48 \text{ \AA}$), непрогидратированный алит – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 3,03; 2,78; 2,75; 2,61; 1,76; 1,48$), гидросиликаты кальция CSH (II) с соотношением Ca/SiO_2 от 1,5 до 2 ($d = 3,07; 2,85; 2,8; 2,4; 2,16; 2,00; 1,83; 1,56 \text{ \AA}$), гидросиликаты кальция CSH (I) с соотношением Ca/SiO_2 менее 1,5 ($d = 3,07; 2,8; 1,83; 1,67 \text{ \AA}$), эттрингит ($d = 9,73; 5,61; 4,98; 4,69; 3,88; 3,48; 3,24; 2,77; 2,56; 2,209; 2,15 \text{ \AA}$), шестиводный гидроалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d = 5,14; 4,45; 3,37; 3,15; 2,82; 2,3; 2,23; 2,04 \text{ \AA}$) (рис. 1а, 2а).

При использовании в цементной системе ОМД на основе тонкомолотого кварцевого песка и известняка установлено, что основные пики портландита ($d = 4,92; 2,64; 1,93; 1,79 \text{ \AA}$) уменьшаются (рис. 1б, в). Так как портландит обладает пониженной прочностью по сравнению с остальными новообразованиями цементного камня, то его уменьшение будет способствовать упрочнению системы. Одновременно это может свиде-

тельствовать о том, что $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступает во взаимодействие с определенными минеральными компонентами добавок. При использовании ОМД на основе тонкомолотого песка видно увеличение интенсивности пиков гидросиликатов кальция (рис. 1б), образующихся при взаимодействии частично аморфизированной поверхности песка. При использовании тонкомолотого известняка прослеживается образование четырехкальцевого монокарбонатного гидроалюмината –

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,6; 3,8; 2,86; 1,66 \text{ \AA}$), шестикальцевого трехкарбонатного гидроалюмината – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,8; 2,7; 2,51 \text{ \AA}$) и $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1в). Дополнительно в системе с кварцевым песком можно отметить наличие пиков непрореагировавших частиц кварца ($d = 4,26; 3,35; 2,45; 2,29; 2,12; 1,975; 1,89 \text{ \AA}$), а в системе с известняком наличие пиков карбонатов кальция CaCO_3 ($d = 3,03; 2,495; 2,28; 2,088; 1,912; 1,89; 1,6; 1,52 \text{ \AA}$).

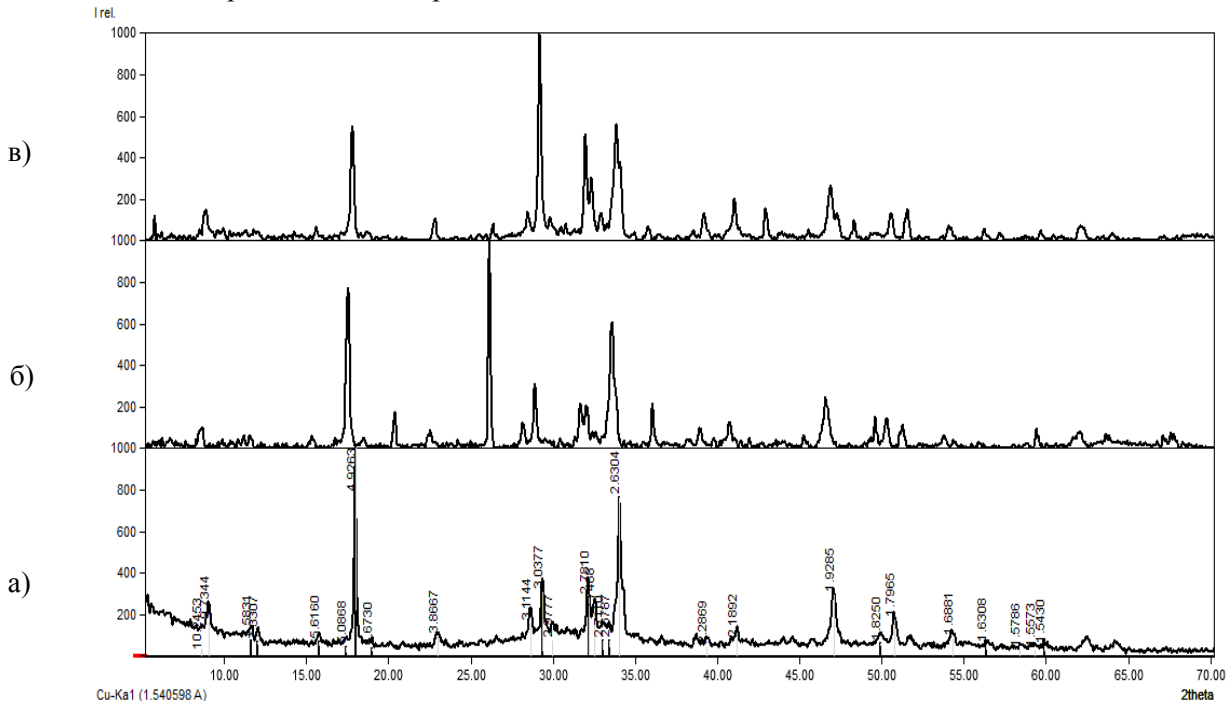


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов гидратации и твердения цементного камня:
 а) цементный камень без добавок; б) цементный камень с ОМД (кварцевый песок + С-3);
 в) цементный камень с ОМД (Елецкий известняк + С-3)

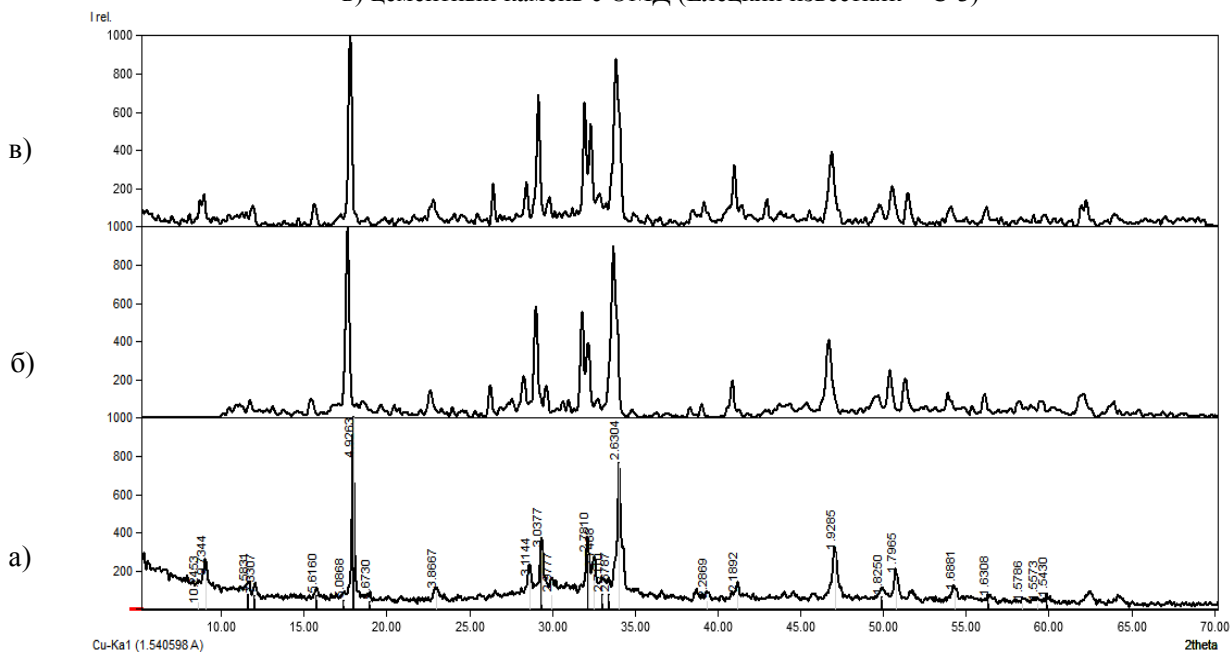


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов гидратации и твердения цементного камня:
 а) цементный камень без добавок; б) цементный камень с ОМД (вулканический туф + С-3);
 в) цементный камень с ОМД (гранулированный шлак + С-3)

Эффективность действия ОМД, в которой использовали вулканический туф, в основном обусловлена проявлением активности аморфного кремнезема (SiO_2 более 50 %) в цементной системе с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция (рис. 2б).

При использовании в цементной системе ОМД с доменным гранулированным шлаком установлено присутствие кварца и карбонатов кальция, а также усиление пиков гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, что вероятно связано с дополнительной гидратацией минералов, таких как геленит ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и ранкинит ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) (рис. 2в).

Выводы. Проведенные исследования и выявленные механизмы действия ОМД, включающих компоненты различной физико-химической природы, позволили установить их влияния на свойства цементных систем и минерально-фазовый состав цементного камня. Полученные экспериментальные данные расширяют представления о влиянии ОМД в процессе гидратационного твердения и устанавливают взаимосвязь со свойствами цементного камня. Это дает возможность научно обоснованно подойти к разработке составов и технологии новых эффективных ОМД, в том числе, используя местные, относительно недорогие и доступные сырьевые материалы, для получения бетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Дондуков В.Г. Цементы и добавки для производства высококачественных бетонов // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 4–10.
- Калашников В.И., Тараканов О.В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 62–67.
- Калашников В.И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего. Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов // Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 96–103.
- Шатов А.Н. Модификаторы для бетона ответственного назначения // Бетон и железобетон. 2013. № 1. С. 7–9.
- Иващенко Ю.Г., Козлов Н.А. Исследование влияния комплексного органоминерального модификатора на процессы структурообразования и кинетику набора прочности цементных композиций // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 4 (49). С. 15–18.
- Иващенко Ю.Г., Зинченко С.М., Козлов Н.А. Структурообразующая роль органоминеральных добавок при твердении цементных композиций // Вестник СГТУ. 2013. № 3 (72). С. 168–171.
- Ткач Е.В., Рахимов М.А., Тоимбаева Б.М., Рахимова Г.М. Влияние органоминерального модификатора на физико-механические и деформативные свойства бетона // Фундаментальные исследования. 2012. № 3. С. 428–431.
- Нгуен Тхе Винь, Нгуен Динь Чинь, Баженов Ю.М. Разработка органоминеральных модификаторов для получения высокопрочных бетонов с компенсированной усадкой // Вестник МГСУ. № 1. 2012. С. 72–76.
- Кирсанова А.А., Крамар Л.Я. Органоминеральные модификаторы на основе метакаолина для цементных бетонов // Строительные материалы. № 11. 2013. С. 54–56.
- Алфимова Н.И., Шадский Е.Е., Никифорова Н.А. Эффективность использования органоминерального модификатора на основе вулканогенно-осадочных пород // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость № 2 (17) 2016. С. 120–128.
- Тараканов О.В., Акчурин Т.К., Утюгова Е.С. Эффективность применения комплексных органоминеральных добавок для бетонов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2020. Вып. 1(78). С. 174–181
- Баженов Ю.М., Булгаков Б.И., Нго Суан Хунг Гидротехнический бетон с органоминеральной добавкой // Сборник материалов I Всероссийской научной конференции, посвященной 90-летию выдающегося ученого-материаловеда, академика РААСН Юрия Михайловича Баженова «Строительное материаловедение: настоящее и будущее». М.: ФГБОУ ВО «НИУ МГСУ», 2020. С. 114–117.
- Перцев В.Т., Леденев А.А., Рудаков О.Б. Физико-химические подходы к разработке эффективных органоминеральных добавок для бетона // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Том 20. № 3. С. 432–442.
- Перцев В.Т., Халилбеков Я.З., Леденев А.А., Перова Н.С. Состав и технология комплексных добавок для бетона на основе промышленных отходов // Цемент и его применение. 2019. № 3. С. 98–101.
- Перцев В.Т., Леденев А.А. Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2012. 136 с.
- Касторных Л.И., Деточенко И.А. Арина Е.С. Влияние водоудерживающих добавок

на некоторые свойства самоуплотняющихся бетонов. Часть 2. Реологические характеристики бетонных смесей и прочность самоуплотняющихся бетонов // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 22–27.

17. Косухин М.М., Косухин А.М., Богачева М.А., Шаповалов Н.А. Изучение влияния различных по природе суперпластификаторов на реологию водных суспензий клинкерных минералов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 10. С. 129–134.

18. Salem M., Johari A.S.M. Effect of superplasticizer dosage on workability and strength characteristics of concretes // Journal of Mechanical and Civil Engineering. 2016. Vol. 13, Issue 4 Ver. VII. Pp. 153–158.

19. Li D., Wang D., Ren C., Rui Y. Investigation of rheological properties of fresh cement paste containing ultrafine circulating fluidized bed fly ash // Construction and Building Materials. 2018. № 188. Pp. 1007–1013.

20. Mardani-Aghabaglou Ali, Tuyan Murat, Yilmaz Gokhan, Arioiz Omer, Ramyar Kambiz. Effect

of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete // Construction and Building Materials. 2013. № 47. Pp. 1020–1025.

21. Pan G., Li P., Chen L., Li G. A study of the effect of rheological properties of fresh concrete on shotcrete-rebound based on different additive components // Construction and Building Materials. 2019. № 224. Pp. 1069–1080.

22. Zhang S., Qiao W.-G., Chen P.-C., Xi K. Rheological and mechanical properties of microfine-cement-based grouts mixed with microfine fly ash, colloidal nanosilica and superplasticizer // Construction and Building Materials. 2019. № 212. Pp. 10–18.

23. Hedayatinia F., Delnavaz M., Emamzadeh S.S. Rheological properties, compressive strength and life cycle assessment of self-compacting concrete containing natural pumice pozzolan // Construction and Building Materials. 2019. № 206. Pp. 122–129.

Информация об авторах

Леденев Андрей Александрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник 24 отдела научно-исследовательского. E-mail: ledenoff@mail.ru. Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил, Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина. Россия, 394064, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А.

Козодаев Сергей Петрович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций (старший научный сотрудник 24 отдела научно-исследовательского). E-mail: kozodaev.s@mail.ru. Воронежский государственный технический университет. Россия, 394006, Воронеж, ул. 20-лет Октября, д. 84. Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил, Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина. Россия, 394064, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А.

Перцев Виктор Тихонович, доктор технических наук, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций. E-mail: perec_v@mail.ru. Воронежский государственный технический университет. Россия, 394006, Воронеж, ул. 20-лет Октября, д. 84.

Баранов Евгений Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций (старший научный сотрудник 24 отдела научно-исследовательского). E-mail: baranov.evg@mail.ru. Воронежский государственный технический университет. Россия, 394006, Воронеж, ул. 20-лет Октября, д. 84. Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил, Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина. Россия, 394064, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А.

Загоруйко Татьяна Викторовна, кандидат технических наук, преподаватель 31 кафедры (изыскания и проектирования аэродромов). E-mail: tzagoruiko@mail.ru. Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил, Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина. Россия, 394064, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А.

Внуков Дмитрий Николаевич, кандидат технических наук, заместитель начальника 31 кафедры (изыскания и проектирования аэродромов). Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил, Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина. Россия, 394064, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А.

Поступила 08.07.2021 г.

© Леденев А.А., Козодаев С.П., Перцев В.Т., Баранов Е.В., Загоруйко Т.В., Внуков Д.Н., 2021

^{1,*}Ledenev A.A., ^{1,2}Kozodaev S.P., ²Pertsev V.T., ^{1,2}Baranov E.V.,

¹Tzagoruiko T.V., ¹Vnukov D.N.

¹Military Educational and Scientific Centre of the Air Force

N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy

²Voronezh State Technical University

*E-mail: ledenoff@mail.ru

MECHANISMS OF ACT OF VARIOUS KINDS OF ORGANIC MINERAL ADDITIVES IN CEMENT SYSTEM

Abstract. The article presents the direction of development of the scientific and practical foundations of the technology of cement concretes associated with the use of organic mineral additives. It allows to improve the physical and mechanical characteristics of products and structures. The purpose of research is determination of the mechanism of act organic-mineral additives including reductants of the various physical and chemical nature and an experimental estimation of their effect on a mineral phase structure and properties of cement system. Organic mineral additives are applied in studies for which new options of components of the various physical and chemical nature are observed and received. The study of possible mechanisms of effect organic mineral additives conducted on a water-cement paste and on concreting cement system with roentgen-phase analysis application are made. The effect of organic mineral additives on properties watering out and concreting cement systems is established. The effect of organic mineral additives including reductants of the various physical and chemical nature, on a modification of a mineral phase structure of growths in the course of a hydration solidification and set strength is determined. The data obtained allow to broaden the understanding of organic-mineral additives effect on a structure and properties of cement system and to suggest accessible raw reductants in new effective organic mineral additives for obtaining of cement concretes with improved physical-mechanical performances.

Keywords: organic-mineral additives for concrete, mineral additives for concrete, chemical additives for concrete, cement system, roentgen-phase analysis.

REFERENCES

1. Kaprielov S.S, Sheinfeld A.V., Dondukov V.G. Cements and additives for producing high-strength concretes [Cementy i dobavki dlja proizvodstva vysokokachestvennyh betonov]. Construction Materials. 2017. No. 11. Pp. 4–10. (rus)

2. Kalashnikov V.I., Tarakanov O.V. About the use of complex additives in concretes of a new generation [O primenении kompleksnyh dobavok v betonah novogo pokolenija]. Construction Materials. 2017. No. 1–2. Pp. 62–67. (rus)

3. Kalashnikov V.I. Evolution of development of concretes compositions and change in concrete strength. Concretes of present and future. Part 1. Change in compositions and strength of concretes [Jevoljucija razvitija sostavov i izmenenie prochnosti betonov. Betony nastojashhego i budushhego. Chast' 1. Izmenenie sostavov i prochnosti betonov]. Construction Materials. 2016. No. 1–2. Pp. 96–103. (rus)

4. Shatov A.N. Modifiers for concrete of responsible assigning [Modifikatory dlja betona otvetstvennogo naznachenija]. Concrete and ferro-concrete. 2013. No. 1. Pp. 7–9. (rus)

5. Ivashchenko Yu.G., Kozlov N.A. Investigation of the effect of a complex organomineral modifier on the processes of structure formation and the kinetics of strength gain of cement compositions [Is-

sledovanie vlijaniya kompleksnogo organomineral'nogo modifikatora na processy strukturoobrazovaniya i kinetiku nabora prochnosti cementnyh kompozicij]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shuhova. 2011. No. 4 (49). Pp. 15–18. (rus)

6. Ivaschenko Yu.G., Zinchenko S.M., Kozlov N.A. Gel forming role of organo-mineral supplements for hardening cement compositions [Strukturoobrazujushhaja rol' organomineral'nyh dobavok pri tverdenii cementnyh kompozicij]. Vestnik SSTU. 2013. No. 3 (72). Pp. 168–171. (rus)

7. Tkach E.V., Rakhimov M.A., Toimbaeva B.M., Rakhimova G.M. The effect of the organic-mineral modifier on physical and mechanical deformation properties of concrete [Vlijanie organomineral'nogo modifikatora na fiziko-mehaničeskie i deformativnye svojstva betona]. Fundamental research. 2012. No. 3. Pp. 428–431. (rus)

8. Nguen The Vinh, Nguen Dinh Trinh, Bazhenov Yu.M. Development of organic-mineral modifiers to obtain high-strength concrete with shrinkage compensated [Razrabotka organomineral'nyh modifikatorov dlja poluchenija vysokoprochnykh betonov s kompensirovannoj usadkoj]. Vestnik MGSU. No. 1. 2012. Pp. 72–76. (rus)

9. Kirsanova A.A., Kramar L.Ya. Organomineral modifiers based on metakaolin for cement concretes [Organomineral'nye modifikatory na osnove metakaolina dlja cementnyh betonov]. Construction Materials. 2013. No. 11. Pp. 54–56. (rus)

10. Alfimova N.I., Shadsky E.E., Nikiforova N.A. Effectiveness of the use of organomineral modifier based on the volcanic sediments [Jefferktivnost' ispol'zovaniya organo-mineral'nogo modifikatora na osnove vulkanogenno-osadochnyh porod]. Proceedings of Universities. Investment. Construction. Real estate. No. 2 (17). 2016. Pp. 120–128. (rus)
11. Tarakanov O.V., Akchurin T.K., Utyugova E.S. Efficiency of application of integrated organomineral additives for concretes [Jefferktivnost' primeneniya kompleksnyh organomineral'nyh dobavok dlja betonov]. Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture. No. 2 (17). 2020. Pp. 174–181. (rus)
12. Bazhenov Ju.M., Bulgakov B.I., Ngo Suan Hung Hydraulic concrete with organic-mineral additive [Gidrotehnicheskij beton s organomineral'noj dobavkoj]. Sbornik materialov I Vserossijskoj nauchnoj konferencii, posvjashhennoj 90-letiju vydajushhegojsja uchenogo-materialoveda, akademika RAASN Jurija Mihajlovicha Bazhenova «Stroitel'noe materialovedenie: nastojashhee i budushhee». M.: FGBOU VO «NIU MGSU», 2020. Pp. 114–117. (rus)
13. Pertsev V.T., Ledenev A.A., Rudakov O.B. Physical and chemical approaches to the development of effective organomineral additives for concrete [Fiziko-himicheskie podhody k razrabotke jefferktivnyh organomineral'nyh dobavok dlja betona]. Condensed Matter and Interphases. 2018. Vol. 20. No. 3. Pp. 432–442. (rus)
14. Pertsev V.T., Khalilbekov Ya.Z., Ledenev A.A., Perova N.S. Composition and technology of complex additives for concrete based on industrial waste [Sostav i tehnologija kompleksnyh dobavok dlja betona na osnove promyshlennyh othodov]. Cement and its application. 2019. No. 3. Pp. 98–101. (rus)
15. Pertsev V.T., Ledenev A.A. Development of effective complex organomineral additives for regulation of rheological properties of concrete mixtures: monography [Razrabotka jefferktivnyh kompleksnyh organomineral'nyh dobavok dlja regulirovaniya reologicheskikh svoystv betonnyh smesej: monografija]. Voronezh: Voronezh GASU, 2012. 136 p. (rus)
16. Kastornykh L.I., Detochenko I.A., Arinina E.S. Effect of water-retaining admixtures on some properties of self-compacting concretes. Part 2. Rheological characteristics of concrete mixes and strength of self-compacting concretes [Vliyanie vodouderzhivajushhih dobavok na nekotorye svoystva samouplotnjajushhihsja betonov. Chast' 2. Reologicheskie harakteristiki betonnyh smesej i prochnost' samouplotnjajushhihsja betonov]. Construction Materials. 2017. No. 11. Pp. 22–27. (rus)
17. Kosukhin M.M., Kosukhin A.M., Bogacheva M.A., Shapovalov N.A. The study of various superplasticizers influence on the rheology of clinker minerals water suspensions [Izuchenie vlijaniya razlichnyh po prirode superplastifikatorov na reologiju vodnyh suspenzij klinkernyh mineralov]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shuhova. 2017. No. 10. Pp. 129–134. (rus)
18. Salem M., Johari A.S.M. Effect of superplasticizer dosage on workability and strength characteristics of concretes // Journal of Mechanical and Civil Engineering. 2016. Vol. 13, Issue 4 Ver. VII. Pp. 153–158.
19. Li D., Wang D., Ren C., Rui Y. Investigation of rheological properties of fresh cement paste containing ultrafine circulating fluidized bed fly ash. Construction and Building Materials. 2018. No. 188. Pp. 1007–1013.
20. Mardani-Aghabaglou Ali, Tuyan Murat, Yilmaz Gokhan, Arioz Omer, Ramyar Kambiz. Effect of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete. Construction and Building Materials. 2013. No. 47. Pp. 1020–1025.
21. Pan G., Li P., Chen L., Li G. A study of the effect of rheological properties of fresh concrete on shotcrete-rebound based on different additive components. Construction and Building Materials. 2019. No. 224. Pp. 1069–1080.
22. Zhang S., Qiao W.-G., Chen P.-C., Xi K. Rheological and mechanical properties of microfine-cement-based grouts mixed with microfine fly ash, colloidal nanosilica and superplasticizer. Construction and Building Materials. 2019. No. 212. Pp. 10–18.
23. Hedayatinia F., Delnavaz M., Emamzadeh S.S. Rheological properties, compressive strength and life cycle assessment of self-compacting concrete containing natural pumice pozzolan. Construction and Building Materials. 2019. No. 206. Pp. 122–129.

Information about the authors

Ledenev, Andrey A. PhD. E-mail: ledenoff@mail.ru. Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy. Russia, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevikov, 54a.

Kozodaev, Sergey P. PhD, Assistant professor. E-mail: kozodaev.s@mail.ru. Voronezh State Technical University. Russian, 394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktabria, 84. Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy. Russia, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevikov, 54a.

Pertsev, Victor T. DSc, Professor. E-mail: perez_v@mail.ru. Voronezh State Technical University Russian, 394006, Voronezh, ul. 20-letiiia Oktiabria, 84.

Baranov, Evgenie V. PhD, Assistant professor. E-mail: baranov.evg@mail.ru. Voronezh State Technical University Russian, 394006, Voronezh, ul. 20-letiiia Oktiabria, 84. «Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh). Russia, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevikov, 54a.

Tzagoruiko, Tatyana V. PhD. E-mail: tzagoruiko@mail.ru. Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy. Russia, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevikov, 54a.

Vnukov Dmitry N. PhD. «Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh). Russia, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevikov, 54a.

Received 08.07.2021

Для цитирования:

Леденев А.А., Козодаев С.П., Перцев В.Т., Баранов Е.В., Загоруйко Т.В., Внук Д.Н. Механизмы действия различных видов органоминеральных добавок в цементной системе // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 9. С. 8–19. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-9-8-19

For citation:

Ledenev A.A., Kozodaev S.P., Pertsev V.T., Baranov E.V., Tzagoruiko T.V., Vnukov D.N. Mechanisms of act of various kinds of organic mineral additives in cement system. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2021. No. 9. Pp. 8–19. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-9-8-19