

УДК 691.542

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-140-148

*А.А. КУЛИКОВА, О.В. ДЕМЬЯНЕНКО,**Е.А. СОРОКИНА, Н.О. КОПАНИЦА,**Томский государственный архитектурно-строительный университет*

КОМПЛЕКСНЫЕ МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ЦЕМЕНТНОЙ ОСНОВЕ

В настоящее время актуальными являются исследования, направленные на использование отходов местного производства в виде минеральных тонкодисперсных добавок, схожих по вещественному составу с продуктами гидратации цемента, позволяющими направленно регулировать свойства вяжущего, достигать повышенных показателей качества (прочности, морозостойкости), формировать плотную структуру растворной смеси. Снижение расхода вяжущего в растворных и бетонных смесях за счет введения модифицирующих добавок также является актуальным направлением исследования. В работе представлены результаты, связанные с получением комплексной модифицирующей добавки, состоящей из отходов производства мрамора и нанодиоксида кремния, изучено ее влияние на свойства цементных систем. Показано, что введение комплексной добавки при уменьшении расхода цемента позволяет увеличить прочность на сжатие цементного камня до 78 %. С помощью рентгенофазового анализа определен состав новообразований модифицированного цементного камня. Определена эффективность использования отходов производства мрамора совместно с nanoSiO_2 в качестве комплексной модифицирующей добавки для улучшения свойств цементных композиций.

Ключевые слова: комплексные добавки; микрокальцит; отходы производства; наномодификаторы; нанодиоксид кремния; цементные композиции.

Для цитирования: Куликова А.А., Демьяненко О.В., Сорокина Е.А., Копаница Н.О. Комплексные модифицирующие добавки для строительных смесей на цементной основе // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21. № 6. С. 140–148.

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-140-148

*A.A. KULIKOVA, O.V. DEM'YANENKO,**E.A. SOROKINA, N.O. KOPANITSA,**Tomsk State University of Architecture and Building*

COMPLEX MODIFYING ADDITIVES FOR CEMENT CONSTRUCTION MIXES

It is currently relevant to study the use of local waste based on mineral finely dispersed additives similar to substances that are formed as a result of cement hydration, which ensures high quality, increases frost resistance and forms a dense dissolved mixture. Reducing the consumption of a binder in mortar and concrete mixtures due to the introduction of modifying additives is also an important research field. The paper presents the results associated with producing a complex modifying additive consisting of waste products from marble and silicon dioxide nanoparticles and its effect on the properties of cement systems. It is shown that the introduction of a modifying additive, while reducing cement consumption, can increase the compressive strength of cement paste up to 56 %. The X-ray phase analysis is used to determine the composition of the modified cement paste. The efficiency of using marble production wastes together with SiO_2 nanoparticles as a complex modifying additive is evaluated to improve the properties of the cement mix.

Keywords: complex additive, microcalcite, production waste, nano-modifiers, silicon dioxide, cement mix.

For citation: Kulikova A.A., Dem'yanenko O.V., Sorokina E.A., Kopanitsa N.O., Kompleksnye modifitsiruyushchie dobavki dlya stroitel'nykh smesei na tsementnoi osnove [Complex modifying additives for cement construction mixes]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2019. V. 21. No. 6. Pp. 140–148.

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-140-148

Введение

Наполнение матрицы цементного вяжущего высокодисперсными минеральными частицами – один из способов улучшения физико-механических свойств строительных смесей. При этом не только улучшаются прочностные и деформативные характеристики материала, но и появляется возможность направленного формирования макро- и микроструктуры композиционного материала [1].

Тонкомолотые добавки вводят в сухие смеси в количестве 5–20 % и более от массы цемента (вяжущего). Они предназначены для снижения расхода вяжущего и получения более плотного раствора при малых расходах вяжущего, для повышения водоудерживающей способности и т. д. В качестве тонкомолотых добавок и наполнителей применяют активные минеральные добавки природного происхождения, а также золу-унос, молотый известняк, мел, молотые шлаки, кирпичную крошку и др. [2].

Актуальными являются исследования по снижению расхода вяжущего без изменения физико-механических характеристик конечного продукта путем введения различных модифицирующих добавок. Применение микрокальцита в качестве основы для модифицирующих добавок актуально, т. к. он является побочным продуктом при переработке мрамора. Еще одним преимуществом микрокальцита является его химическое сродство с продуктами гидратации цементного камня.

Производство современных композиционных строительных материалов (бетоны, растворы) различного назначения на основе цементных вяжущих базируется на широком использовании комплексов эффективных модифицирующих добавок, в том числе наномодификаторов, активно влияющих на повышение эксплуатационных свойств материалов и изделий и обеспечивающих возможности расширения ассортимента. В то же время использование добавок импортного производства в составе композиционных материалов приводит к существенному их удорожанию. Поэтому исследования по оценке влияния наномодифицирующих добавок отечественного производства на свойства растворных и бетонных смесей считаются актуальными.

Многие исследователи отмечают, что перспективным направлением при производстве бетонов и растворов является применение в качестве модифицирующих добавок нанодисперсных оксидных систем SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO [3–5], близких по составу и структуре к продуктам гидратации цемента, обладающих избыточной внутренней энергией и высокой химической активностью, что позволяет получить вяжущие с высокими физико-механическими характеристиками [6–8].

Среди широкого ассортимента наномодифицирующих объектов, используемых в различных областях, особый интерес для строительных композиционных материалов представляет нанодиоксид кремния, который по своим структурным характеристикам максимально приближен к новообразованиям твердеющего цементного камня [8].

Целью исследования является разработка комплексной модифицирующей добавки из тонкодисперсных минеральных составляющих карбонатной природы (микрокальцит) и Ts38 (нанодиоксид кремния) и исследование их влияния на физико-механические и физико-химические свойства цементных систем.

Материалы и методы

В процессе исследований были использованы следующие материалы:

а) вяжущее:

– портландцемент ЦЕМ I 42,5Н Топкинского цементного завода (ГОСТ 31108–2016). Удельная поверхность $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$;

б) модифицирующие добавки:

– микрокальцит, отход производства при переработке мрамора (мраморная мука), тонкодисперсный порошок, соответствующий ГОСТ Р 56775–2015. Мрамор добывается на Ново-Ивановском карьере вблизи г. Полевского, разрабатываемый ООО «Эверест». Микрокальцит является отходом производства при переработке мрамора. Удельная поверхность $2 \text{ м}^2/\text{г}$;

– наномодификатор – диоксид кремния Ts38. Наноразмерный диоксид кремния (Таркосил), полученный способом испарения вещества под действием электронного пучка, создаваемого электронным ускорителем, получил название «Ts». Удельная поверхность $38 \text{ м}^2/\text{г}$ [5];

в) вода затворения (ГОСТ 23732–2011).

Исследования проведены на образцах-кубиках размером $20 \times 20 \times 20 \text{ мм}$ из цементного теста нормальной густоты по ГОСТ 31108–2016. Образцы твердели в воздушно-влажных условиях ($T = 18\text{--}20^\circ\text{C}$, $W = 90\text{--}100\%$) и испытывались на прочность через 3, 7 и 28 сут по ГОСТ 310.1–76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения». Фазовый состав образцов исследовался на дифрактометре XRD-60000 на CuK-излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.5.

Обсуждение результатов

В исследованиях [1] была установлена эффективность влияния микрокальцита как отхода при добыче мрамора на свойства цементного камня. При введении микрокальцита в цементную композицию в количестве 2,5 % от массы цемента прочность цементного камня через 28 сут увеличилась на 45 % по сравнению с контрольным образцом.

Также в работах [10, 11] исследовалось влияние наноразмерного диоксида кремния на основные свойства ЦК (прочность, водопотребность и др.), рациональное соотношение добавки было принято 0,03 % от массы цемента.

Выбор используемых добавок обоснован рабочей гипотезой исследований, которая предполагает, что введение в цементную систему комплексных

добавок, схожих по химическому составу с продуктами гидратации цемента, позволяет направленно воздействовать на микроструктуру цемента и способствовать образованию дополнительного объема низкоосновных гидросиликатов кальция в системе, повышая тем самым эксплуатационные характеристики затвердевшего цементного камня и бетона.

Для определения совместного влияния комплексной модифицирующей добавки (КМД) на физико-механические свойства цементного камня были изготовлены образцы с различным содержанием микрокальцита – 2,5; 5; 7,5 и 10 % от массы цемента и наномодификатора в виде диоксида кремния в количестве 0,03 % от массы цемента.

Составы исследуемых образцов и результаты по определению прочности цементного камня при сжатии представлены в табл. 1.

Таблица 1

Составы образцов и результаты исследований

№ состава	Цемент, %	Микрокальцит (МСа), %	Ts38, %	Нормальная густота, %	Прочность при сжатии через 28 сут твердения, МПа
Контрольный	100	–	–	27,5	54,1
1	100	2,5	–	27,9	75,7
2	100	5	–	28,5	92,2
3	100	7,5	–	29,00	93,7
4	100	10	–	29,5	97,15
5	100	2,5	0,03	27,8	84,9
6	100	5	0,03	28,25	99,81
7	100	7,5	0,03	28,50	104
8	100	10	0,03	28,75	107

Анализ полученных данных показал, что добавка МСа повышает прочность цементного камня через 28 сут твердения от 45 до 75 % по сравнению с контрольным образцом. Максимальный прирост прочности при сжатии через 28 сут твердения у состава 8 (на 75 % выше контрольного состава). У состава 6 прирост прочности составил 70 % по сравнению с контрольным составом, при этом снизилась и водопотребность цементного теста. Таким образом, КМД, состоящая из МСа и наноSiO_2 , является эффективной.

Важной задачей в производстве строительных материалов является экономия цемента. В работе представлены результаты исследований по возможности снижения расхода цемента в строительной смеси при введении предложенной комплексной добавки. Содержание портландцемента уменьшалось пропорционально количеству введенной комплексной добавки. Для сравнения готовились составы 1–4, где часть цемента пропорционально заменялась микрокальцитом (2,5–10 %), и составы 5–8, где часть цемента пропорционально заменялась комплексной добавкой. У образцов цементного теста размерами $20 \times 20 \times 20$ мм нормальной густоты определялась прочность на сжатие через 28 сут. Составы вяжущего и результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Составы исследуемых образцов и результаты исследований

№ состава	Цемент, %	Микрокальцит, %	Ts38, %	Нормальная густота, %	Прочность при сжатии через 28 сут твердения, МПа
Контрольный	100	–	–	27,5	54,1
1	97,5	2,5	–	27,75	56,3
2	95	5	–	28,00	89,7
3	92,5	7,5	–	28,25	91,6
4	90	10	–	28,50	93,8
5	97,5	2,5	0,03	27,20	63,9
6	95	5	0,03	27,25	98,6
7	92,5	7,5	0,03	27,5	97,4
8	90	10	0,03	27,75	99,35

Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что с введением микрокальцита водопотребность цементного теста меняется незначительно по сравнению с контрольным образцом, а прочность увеличивается при введении до 10 % микрокальцита от 54,1 до 99,35 МПа. Известно, что показатель водопотребности цементного теста в значительной степени зависит от минералогического состава вяжущего и от дисперсности компонентов цементной смеси [9]. CaCO_3 обладает низкой растворимостью, не образует кристаллогидратов, химически не взаимодействует с водой и содержит катионы, входящие в состав большинства клинкерных минералов. Более значительный прирост прочности цементного камня наблюдается при введении комплексной добавки для составов 6, 7, 8 при одновременном снижении расхода цемента. С введением комплексной добавки (микрокальцита 5 % и Ts38 0,03 %) и снижением расхода цемента на 5 % водопотребность теста снижается до 27,25 %, меняется его текстура, а прочность цементного камня повышается до 78 %. Полученный эффект повышения прочности цементного камня с введением комплексной добавки при уменьшении расхода портландцемента сохраняется и на ранних сроках твердения. Результаты испытаний цементного камня на прочность в разные сроки твердения представлены на рис. 1.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что добавка микрокальцита повышает прочность цементного камня на всех сроках твердения (от 3 до 28 сут) по сравнению с контрольным образцом до 78 %. При введении комплексной добавки 5 % микрокальцита и 0,03 % Ts38 с одновременным снижением расхода цемента на 5 % к 28-м сут твердения прочность цементного камня превышает прочность контрольного состава на 78 %.

Для изучения влияния предложенной добавки на процессы структурообразования цементного камня в работе представлены результаты рентгенофазового анализа модифицированных образцов цементного камня (рис. 2, 3).

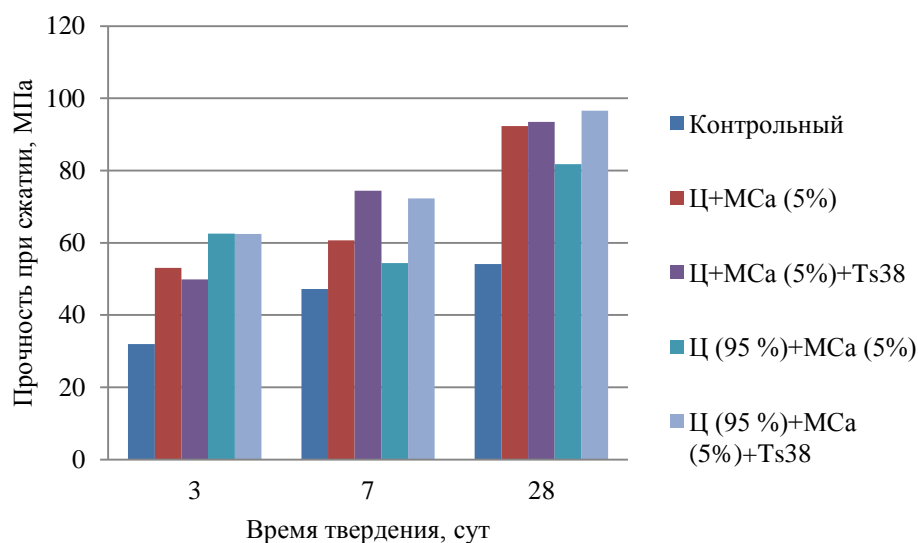


Рис. 1. Прочность при сжатии модифицированного цементного камня добавками на основе микрокальцита

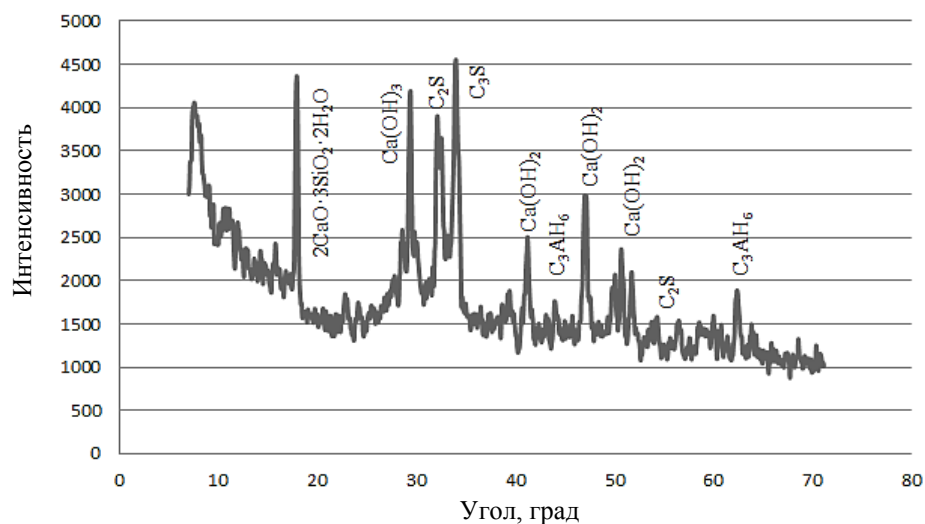


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ контрольного образца

Сравнение дифрактограмм (рентгенофазовый анализ) образца контрольного цементного камня и цементного камня с комплексной модифицирующей добавкой подтверждает возможность образования новых кристаллических фаз в модифицированном цементном камне. С введением комплексной добавки на основе наномодифицированного диоксида кремния и микрокальцита в гидратированном цементе идентифицируются дополнительные пики низкоосновных гидросиликатов кальция, сходных по структуре с афвиллитом $C_3S_2H_3$ ($1,924 \text{ \AA}$). Кроме того, в модифицированном цементном камне появ-

ляются пики тоберморитоподобных соединений $C_5S_6H_5$ (3,02; 3,34; 2,61 Å), а также соединений, сходных по структуре с минералом гиrolитовой группы трускоттитом $C_6S_{10}H_3$ (1,762 Å), гидрокарбоалюминат кальция и таумасит, что, возможно, и обеспечивает повышение прочности цементного камня.

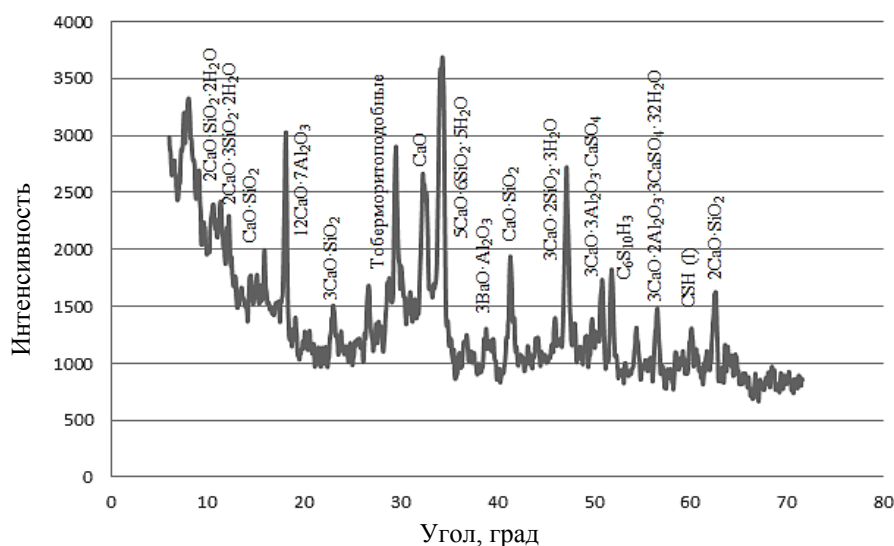


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ образца, модифицированного комплексной добавкой

Интенсивность пиков $Ca(OH)_2$ в модифицированном цементном камне снизилась по сравнению с контрольным образцом. В цементных композициях частицы микрокальцита могут служить дополнительными центрами кристаллизации. Причиной химической активности карбонатных пород является образование в системе «карбонат – цемент» гидрокарбоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$, гидрокарбоната кальция $CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$, гидросульфо-карбосиликата кальция (таумасит) $CaO \cdot SiO_2 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O$. Формирование дополнительного объема низкоосновных гидросиликатов кальция в модифицированном цементном камне обусловлено связыванием оксидов кальция, присутствующего в микрокальците и SiO_2 в нанодисперсном состоянии в системе «цемент – вода», что приводит к синергетическому эффекту в предложенной комплексной добавке.

Выводы

Проведенные исследования являются актуальными, т. к. предложенная авторами комплексная модифицирующая добавка, включающая отходы производства мрамора и нанодиоксида кремния, значительно улучшает эксплуатационные характеристики строительных смесей на основе цемента, а также позволяет снизить расход вяжущего.

Показано, что введение комплексной добавки с заменой цемента на 5 % позволяет увеличить прочность на сжатие цементного камня до 78 %. С введением комплексной добавки на основе наномодифицированного диок-

сида кремния и микрокальцита в гидратированном цементе идентифицируются дополнительные пики низкоосновных гидросиликатов кальция. Формирование дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция обусловлено связыванием оксидов кальция, присутствующего в микрокальците и SiO_2 в нанодисперсном состоянии в системе «цемент – вода».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Демьяненко О.В., Куликова А.А. Эффективность применения микрокальцита в производстве цементных композиций на цементной основе // Избранные доклады IV Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы» (МНТ-2017). 2017. С. 39–41.
2. *Строительный мир*. URL : <http://chem.eurohim.ru/main/div/dsss/modsh?s=2&g=40>
3. Лхасаранов С.А. Модифицированный бетон на композиционных вяжущих с применением нанокремнезема: дис. ... канд. техн. наук. Улан-Удэ : ВСГУТУ, 2013.
4. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Бардаханов С.П. Модифицированный бетон с нанодисперсными добавками // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 52–55.
5. Копаница Н.О., Саркисов Ю.С., Демьяненко О.В. Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2016. № 5 (58). С. 140–150.
6. Космачев П.В., Демьяненко О.В., Копаница Н.О., Скрипникова Н.К., Власов В.А. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 4 (63). С. 139–146.
7. Dem'yanenko O.V., Kopanitsa N.O., Sarkisov Y.S., Abzaev Y.A., Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F. Quantitative phase analysis of modified hardened cement paste // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2017. № 87 (9) [092008] DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/87/9/092008>
8. Абзаев Ю.А., Копаница Н.О., Клименов В.А. и др. Моделирование структурного состояния аморфного Таркосила // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. № 3. С. 121–133.
9. Баженов Ю.М. Технология бетона. Москва : Изд-во АСВ, 2002. 500 с.
10. Демьяненко О.В. Закономерности повышения прочности цементного камня при введении нанодиоксида кремния с разной степенью дисперсности // Перспективы развития фундаментальных наук : сб. научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 2017. С. 80–82.
11. Копаница Н.О., Саркисов Ю.С., Демьяненко О.В. Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2016. № 5 (58). С. 140–150.

REFERENCES

1. Dem'yanenko O.V., Kulikova A.A. Effektivnost' primeneniya mikrokal'cita v proizvodstve cementnykh kompozitsij na cementnoj osnove [Microcalcite effectiveness in cement mix production]. In: Molodezh', nauka, tekhnologii: novye idei i perspektivy. Izbrannye doklady IV Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii studentov i molodyh uchenykh (Proc. 4th Int. Sci. Conf. 'Youth, Science, Solutions: Ideas and Prospects'). 2017. Pp. 39–41 (rus)
2. Stroitel'nyj mir [Building world] Available: <http://chem.eurohim.ru/main/div/dsss/modsh?s=2&g=40> / (accessed August 11, 2019) (rus)
3. Lhasaranov S.A. Modificirovannyj beton na kompozicionnykh vyazhushchih s primeneniem nanokremnezema [Modified concrete with composite binders and nanosilica. PhD Thesis]. Ulan-Ude: VSGUTU, 2013. (rus)
4. Urukhanova L.A., Lhasaranov S.A., Bardakhanov S.P. Modifitsirovannyi beton s nanodispersnymi dobavkami [Concrete modified by nanodisperesed additives]. *Stroitel'nye materialy*. 2014. No 8. Pp. 52–55. (rus)

5. Kopanica N.O., Sarkisov YU.S., Dem'yanenko O.V. Primenenie nanodispersnogo kremnezema v proizvodstve stroitel'nykh smesey [Nanodispersed Silicon Dioxide Used in the Production of Mix Mortars]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2016. No. 5 (58). Pp. 140–150 (rus)
6. Kosmachev P.V., Dem'yanenko O.V., Kopanica N.O., Skripnikova N.K., Vlasov V.A. Kompozitsionnye materialy na osnove cementa s nanodispersnym dioksidom kremniya [Composite Materials Based on Cement With Nanodispersed Silicon Dioxide]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2017. No. 4 (63). Pp. 139–146. (rus)
7. Dem'yanenko O.V., Kopanitsa N.O., Sarkisov Y.S., Abzaev Y.A., Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F. Quantitative phase analysis of modified hardened cement paste. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. No. 87(9) [092008]. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/87/9/092008>
8. Abzaev Yu.A., Kopanica N.O., Klimenov V.A. Modelirovanie strukturnogo sostoyaniya amorfnoy Tarkosila [Structural state modeling of amorphous Tarkosil]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2015. No. 3. Pp. 121–133. (rus)
9. Bazhenov Yu.M. Tekhnologiya betona [Concrete technology]. Moscow: ASV, 2002. 500 p. (rus)
10. Dem'yanenko O.V. Zakonomernosti povysheniya prochnosti tsementnogo kamnya pri vvedenii nanodioksida kremniya s raznoi stepen'yu dispersnosti [Cement stone strength improved by introduction of silicon dioxide nanoparticles with of different dispersion]. In: Perspektivy razvitiya fundamental'nykh nauk: sb. nauchnykh trudov XIV Mezhdunarodnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh (*Proc. 14th Int. Conf. of Students and Young Scientists "Prospects of Fundamental Sciences Development"*). 2017. Pp. 80–82. (rus)
11. Kopanitsa N.O., Sarkisov Yu.S., Dem'yanenko O.V. Primenenie nanodispersnogo kremnezema v proizvodstve stroitel'nykh smesei [Application of nanodispersed silica in the production of building mixtures]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2016. No. 5 (58). Pp. 140–150. (rus)

Сведения об авторах

Куликова Анжелика Андреевна, магистрант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, lika.panda.19@gmail.com

Демьяненко Ольга Викторовна, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, demyanenko.olga.v@gmail.com

Сорокина Екатерина Александровна, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, rtak.5@mail.ru

Копаница Наталья Олеговна, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, kopanitsa@mail.ru

Authors Details

Anzhelika A. Kulikova, Graduate Student, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, lika.panda.19@gmail.com

Olga V. Dem'yanenko, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, demyanenko.olga.v@gmail.com

Ekaterina A. Sorokina, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, rtak.5@mail.ru

Natal'ya O. Kopanitsa, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, kopanitsa@mail.ru