

Введение Согласно «Стратегии инновационного развития РФ на период до 2020 года» одним из основных направлений является внедрение материалов со специальными свойствами, и в первую очередь - композиционных. К таким, безусловно, относятся набирающие популярность в настоящее время в связи с ухудшающейся экологической ситуацией композиционные портландцементы. Главными добавками, позволяющими снизить расход портландцемента согласно ГОСТ 31108-2003 являются доменные шлаки, золы-унос, микрокремнезем, пуццоланы, глиежи и известняк. В последнее время внимание ученых привлекает термически обработанная глина - метакраолин [1-9]. Метакраолин при частичной замене цемента создает эффект наполнителя, а также является источником пуццолановой реакции [5]. Однако введение этих тонкодисперсных добавок недостаточно эффективно без применения супер- и гиперпластификаторов [2,6,10-11]. С другой стороны, их использование влечет за собой трудность в достижении высокой ранней прочности. Исследования Баженова Ю.М., Демьяновой В.С. и Калашникова В.И. [11] доказали необходимость правильного подбора сочетания суперпластификатора и тонкомолотых минеральных добавок, так как те в свою очередь оказывают немаловажную роль в процессе адсорбции молекул суперпластификатора, тем самым повышая реологическое действие последних. Цель работы - исследование влияния добавок- ускорителей твердения на кинетику набора прочности композиционного цементного камня с применением супер- и гиперпластификаторов. Материалы и методы исследования Согласно исследованиям [10] действие ускорителей твердения зависит от содержания в цементе трехкальциевого алюмината, чем его больше, тем лучше действие добавок-ускорителей. С другой стороны, доказано, что гиперпластификаторы также чувствительны к содержанию СЗА, только наоборот, чем меньше содержание СЗА, тем лучше пластифицирующий эффект. В своих работах А.И.Вовк [12-14] показал, что поликарбоксилаты обладают более низкой адсорбционной активностью по отношению к СЗА по сравнению с добавками нафталинсульфонатного типа. По его мнению, это обусловлено присутствием в их составе большого количества неионизированных групп и различиями в свойствах COONa- и SO₃Na-групп), в связи с чем при высоком содержании свободных щелочей в составе портландцемента поликарбоксилаты не могут адсорбироваться на поверхности гидратированных зерен и обеспечивать эффективный пластифицирующий эффект. Учитывая вышеизложенное, исследования проводились на среднеалюминатном портландцементе ОАО «Вольскцемент» марки Д0500. Его характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Характеристики Вольского портландцемента 500-Д0-Н

| | | | | | | |
|-------------------------|------------------|-------|-----------------------------|------|--------------------|------|
| Прочность на сжатие МПа | Свойства 3 суток | 33,5 | Уд. поверхность (по Блейну) | 3450 | см ² /г | 28 |
| Насыпная плотность | 1000 | г/л | После пропаривания | 42,0 | Нормальная густота | 26 % |
| Начало схватывания | 2:50 | ч:мин | Конец схватывания | 4:10 | ч:мин | |

Минералогический состав АлитС3S Белит С2S Алуминаты С3А Алюмоферриты С4АF 67.0 11.0 4.0 15.0 В качестве активной минеральной добавки использовался метакаолин ВМК-47 Магнитогорского ООО «Синерго» (ТУ 572901-001-65767184-2010). Метакаолин представляет собой продукт термической обработки мономинеральных каолиновых глин $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ в диапазоне 650-800 °С. Метакаолин имеет высокое содержание оксидов кремния и алюминия и обладает пуццоланической активностью, которая зависит от содержания в нем ионов алюминия в неустойчивой координации V по кислороду, чем их больше, тем выше его реакционная способность [7]. Химический состав портландцемента и метакаолина приведен в табл. 2. Таблица 2 - Химический состав экспериментальных материалов

| Химический состав (%) | Вольский ПЦ 500-Д0-Н | Магнито-горский метакаолин ВМК-47 |
|--------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| CaO | 63,0 | 54,1 |
| SiO ₂ | 20,5 | 44,8 |
| Al ₂ O ₃ | 4,5 | 0,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,5 | 3,0 |
| SO ₃ | 0,1 | 3,0 |

Для снижения водопотребности тонкомолотых активных минеральных добавок в состав композиционных цементов вводили пластификаторы - разжижители цементных смесей [15-17]. В качестве последних нами были использованы два вида суперпластификаторов: нафталинформальдегидный суперпластификатор СП-1 (производства ОАО «Полипласт», ТУ 5870-005-58042865-2005) и гиперпластификатор на поликарбоксилатной основе Melflux 1641F. В качестве ускорителей твердения были использованы сульфат натрия (Na_2SO_4) (ГОСТ 6318-77) и гидроксид натрия (NaOH). Результаты и обсуждение

Первым этапом нашей работы было определение оптимального процента замещения метакаолином портландцемента с целью создания композиционного портландцемента. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что добавка метакаолина в количестве до 7% увеличивает прочность композиционного цементного камня, в количестве 7-10% наблюдается незначительное снижение прочности (рис. 1). Поэтому для дальнейших исследований в композиционные цементы вводилось 5 и 10% метакаолина. Затем было исследовано влияние выбранных добавок суперпластификаторов на кинетику набора прочности без применения ускорителей твердения. Композиционный цементный камень с добавкой метакаолина в количестве 5 и 10% от массы портландцемента испытывался на прочность в возрасте 3, 14, 21, 28 суток твердения. После чего было исследовано влияние выбранных добавок суперпластификаторов на кинетику набора прочности с применением ускорителей твердения. Результаты представлены на рис. 2 - 5. Рис. 1 - График зависимости предела прочности на сжатие цементного камня с добавкой метакаолина в 28 суточном возрасте нормального твердения

Согласно рис. 2 добавки ускорители почти не влияют на раннюю прочность композиционного цементного камня, при содержании метакаолина 5%, однако, как видно из графика на Рис.4 при содержании метакаолина 10% эффект ускорителей твердения усиливается. Согласно исследованиям [7,18] в щелочной среде происходит фрагментация алюмосиликатных компонентов с образованием

алюминатных и низкополимерных силикатных анионов, из которых затем посредством образования связей Si-O-Al-O-Si формируется трехмерный полимерный каркас (алюмосиликатный гидрогель). В его состав входят щелочные катионы, компенсирующие отрицательный заряд, создаваемый при встраивании тетраэдров AlO_4 между кремнекислородными тетраэдрами. Участие алюминия в образовании гетерополимерного каркаса создает дефицит положительного заряда, который компенсируется вхождением в структуру каркаса щелочных катионов. Такой же эффект наблюдается с добавкой суперпластификатора СП-1 (рис. 3 и рис. 5). Вместе с тем стоит подчеркнуть, что с учетом более сильного пластифицирующего или разжижающего эффекта поликарбоксилатного гиперпластификатора Melflux 1641F, влияние ускорителей твердения в смеси с ним менее заметно, чем для композиционных цементов с добавкой СП-1. Рис. 2 - Кинетика твердения композиционного цементного камня с добавкой метаксаолина 5% и гиперпластификатора Melflux 1641F Рис. 3 - Кинетика твердения композиционного цементного камня с добавкой метаксаолина 10% и суперпластификатора СП-1 Рис. 4 - Кинетика твердения композиционного цементного камня с добавкой метаксаолина 10% и гиперпластификатора Melflux 1641F Рис. 5 - Кинетика твердения композиционного цементного камня с добавкой метаксаолина 10% и суперпластификатора СП-1 Также на представленных графиках видно, что действие щелочи сильнее, чем сульфата натрия, это можно объяснить тем, что она является более сильным электролитом по сравнению с солью Na_2SO_4 . Выводы Результаты исследований позволили установить следующее: 1. Оптимальная дозировка метаксаолина в составе композиционного цемента составляет 5-10% 2. Показано, что сочетание метаксаолина с нафталинформальдегидным пластификатором СП-1 более эффективно нежели с гиперпластификатором Melflux 1641F. 3. Ускоритель твердения гидроксид натрия позволяет увеличивать прочность композиционного цементного камня с добавкой суперпластификатора на всех сроках твердения в 1,2 раза по сравнению с бездобавочным цементным камнем.