

Лесовик В. С., д-р техн. наук, проф.,
Шахова Л. Д., д-р техн. наук, проф.,
Кучеров Д. Э., канд. техн. наук, инж.,
Аксютин Ю. С., инж.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КЛАССИФИКАЦИЯ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ С УЧЕТОМ ГЕНЕЗИСА*

lyubshakho@yandex.ru

Рассмотрены вопросы нормирования при применении минеральных добавок в цементы и бетоны. Предложена классификация минеральных добавок в композиционные цементы с учетом генетического происхождения

Ключевые слова: минеральные добавки, генезис, классификация, критерии эффективности.

Введение активных минеральных добавок в качестве компонента при получении композиционных вяжущих явилось большим достижением отечественной цементной промышленности, позволившим не только увеличить ресурсы гидравлических вяжущих в стране, снизить удельный расход топлива на их производство, но и повысить долговечность бетонных и железобетонных сооружений.

В последние годы в цементной промышленности европейских стран доля добавочных цементов составляет от 42% (Германия) до 91 % (Италия) от общего объема выпуска [1]. В качестве наиболее распространенных добавок используются зола-уноса, гранулированный доменный шлак, природные пуццоланы, обожженный сланец, тонкодисперсный кремнезем, зола от сжигания рисовой шелухи, метакаолин. Европейский подход к увеличению выпуска смешанных и композиционных вяжущих более приемлем еще и потому, что уменьшает загрязнение окружающей среды. Меньше расходуется энергии при производстве, меньше выбросов CO₂ в атмосферу. Специалисты считают, что эра бездобавочных портландцементов закончилась. В последнее время в РФ наоборот отмечается рост выпуска бездобавочных цементов, что можно объяснить снижением спроса со стороны производителей бетонов на добавочные цементы. Ведь давно известно, что чрезмерное использование цемента типа ПЦ500-Д0, если на то нет технической необходимости, удорожает строительство. В нашем же строительстве, поскольку нет надлежащего контроля, пока происходит нерациональное использование материалов и, как следствие, цены растут ускоренными темпами. Давно установлено, что минеральные добавки не ухудшают, а улучшают некоторые показатели готовой продукции. Например, повышают коррозионную стойкость, долговечность, обеспечивают лучшую трещиностойкость, повышают обрабатываемость поверхности бетона. Таким образом, в настоящее время назрел вопрос оп-

тимизации ассортимента вяжущих, увеличения доли выпуска композиционных вяжущих путем вовлечения в производство природного и технологического сырья в качестве минеральных добавок.

В соответствии с EN-206-1 [2] минеральные добавки, вводимые в бетон, подразделяются на два типа: I тип инертные и II тип активные (пуццолановые или с замедленной реакцией гидратации). По такому же принципу в ГОСТ 24640-91 [3] подразделяются минеральные добавки, вводимые в цемент. В свою очередь активные минеральные добавки по роли в процессе гидратации и твердения цемента подразделяют на обладающие гидравлическими и пуццоланическими свойствами. Согласно терминологии, нормированной ГОСТ 30515 [4], «пуццоланические свойства добавок» - это способность в присутствии извести проявлять гидравлические свойства; «гидравлические свойства» - способность тонкоизмельченного материала, затворенного водой, после предварительного твердения на воздухе или без него продолжать твердеть в воде и на воздухе. В соответствии с ГОСТ 31108-2003 [5] в качестве минеральных добавок - основных компонентов цемента применяют гранулированный шлак, активные минеральные добавки - пуццоланы (природные или искусственные пуццоланы, топливные золы, в том числе кислые или основные золы-уноса, микрокремнезем, глиеж и обожженные сланцы) и добавку-наполнитель - известняк по соответствующей нормативной документации.

В технической литературе природные активные минеральные добавки принято разделять по количеству поглощенного иона Ca¹² в пересчете на CaO из насыщенного известкового раствора [7-8]. Согласно А. Рабилеро [9] существует линейная корреляционная зависимость между активностью пуццоланы по поглощению извести из насыщенного раствора и степенью пуццолановой реакции в камне композиционных вяжущих при постоянной доле пуццоланы. В

соответствии с этим основным показателем качества пуццоланической добавки является способность ее связывать $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая зависит от минералогического состава минеральной добавки.

В конце 80-х годов комитет 73-SBC RILEM представил вариант классификации минеральных добавок техногенного происхождения (табл. 1), которая выполнена по таким критериям, как пуццолановая активность и вяжущие свойства [10].

Классификация RILEM позволяет оценить техногенные продукты с точки зрения их воздействия на цементные системы, поэтому представляется более объективной, чем обычная классификация всех минеральных добавок по их происхождению и роли в процессе гидратации. Все материалы, представленные в классификации, имеют общий признак – практически оди-

наковый качественный состав, но отличаются соотношением компонентов и степенью дисперсности.

Известно, что роль минеральных наполнителей сводится к регулированию дисперсного состава вяжущего компонента, добавки не должны ухудшать свойства бетона и не инициировать коррозию арматуры [2]. К таким добавкам все нормативные документы относят в основном карбонатсодержащие породы.

Анализ литературы показал, что совершенствование помольного оборудования, позволяющего производить тонких и сверхтонкий помол цементов, а также увеличивающийся объем знаний о роли всех компонентов в процессе структурообразования строительных композитов, позволяют расширить ассортимент вводимых добавок в состав композиционных цементов и бетонов.

Таблица 1

Классификации минеральных добавок техногенного происхождения предложенная комитетом 73-SBC RILEM

Классификация	Химический и минералогический состав	Физические характеристики
1. Обладающие вяжущими свойствами: - быстро охлажденные шлаки	В основном силикатное стекло (аморфный кремнезем), содержащее оксиды кальция, магния, алюминия. Кристаллические компоненты могут присутствовать в небольшом количестве.	Представляет собой гранулы и содержит 5-15% влаги. Перед применением высушивается и измельчается до частиц размером менее 45 мкм, частицы имеют шероховатую поверхность. Удельная поверхность 350-500 м ² /кг.
2. Обладающие вяжущими и пуццолановыми свойствами: - высококальциевые золы уноса (СаО>10%)	В основном силикатное стекло (аморфный кремнезем), содержащее оксиды кальция, магния, алюминия. Кристаллические компоненты в виде кварца и C_3A могут присутствовать в небольшом количестве. Могут присутствовать свободная известь и периклаз. Углерода обычно меньше 2%.	Содержит от 10 до 15% частиц размером более 45 мкм. Большая часть частиц имеет сферическую форму с диаметром менее 20 мкм. Поверхность частиц в основном гладкая, но не такая чистая, как у низкокальциевых зол уноса. Удельная поверхность 300-400 м ² /кг.
3. Обладающие высокой пуццолановой активностью: - микрокремнезем - золы рисовой шелухи	Состоит в основном из микрокремнезема некристаллической (аморфной) модификации. Состоят в основном из кремнезема некристаллической (аморфной) модификации.	Порошок, состоящий из сферических частиц диаметром менее 0,5 мкм. Удельная поверхность ≈ 20000 м ² /кг Частицы размером менее 45 мкм, но имеющие пористую поверхность. Удельная поверхность ≈ 60000 м ² /кг
4. Обладающие нормальной пуццолановой активностью: -низкокальциевые золы уноса (СаО<10%)	В основном силикатное стекло (аморфный кремнезем), содержащее оксиды алюминия и железа. Кристаллические компоненты в основном в виде кварца, муллита, магнезита в небольшом количестве. Углерода обычно менее 5%, но иногда может быть 10%.	Содержит от 10 до 15% частиц размером более 45 мкм. Большая часть частиц имеет сферическую форму с диаметром около 20 мкм. Удельная поверхность 250-350 м ² /кг
5. Прочие: - медленно охлажденные шлаки - золы гидроудаления, шлаки котельных	Содержат в основном кристаллические силикатные минералы и небольшое количество некристаллических компонентов.	Дополнительно измельчаются для придания вяжущих или пуццолановых свойств. Измельченные частицы имеют шероховатую поверхность.

Работами ряда исследователей доказано эффективное воздействие на свойства композиционных цементов не только тонкодисперсных

карбонатсодержащих пород [11-13], но и отходов нерудной промышленности в виде силикатовых горных пород [14-17].

В целях уменьшения расхода внешних энергоресурсов, упрощения и удешевления подготовительных работ весьма целесообразен поиск сырья, которое заранее претерпело геологическую обработку, благоприятно отразившуюся на спонтанной или искусственной активизации его перед употреблением в технологии строительных материалов. В работе [18] показано, что величина энергетической способности горных пород и порообразующих минералов существенно зависит от генезиса. Так, например, по составу, структуре и текстуре некоторые попутно добываемые породы значительно отличаются повышенной активностью от традиционного, сходного по составу, сырья, используемого в строительной индустрии. Известно, что традиционные горные породы добывают в качестве сырья путем, как правило, открытой разработки сравнительно мелких карьеров, глубиной до 40—50 м. Между тем попутно добываемые породы, получаемые при добыче руд, извлекаются из более глубоких месторождений (450—500 м). Специфика их генезиса, техногенная обработка способствует активизации пород как потенциального сырья. Эта активизация выражается обычно в нарастании дефектности кристаллической решетки порообразующих минералов, частичной аморфизации породы и ее структурных зерен, которые претерпевают к тому же частичную или полную деструкцию с увеличением удельной и суммарной поверхности твердых частиц. Установлено [18], что реакционная способность глинистых частиц при деструкции им соответствующих минералов значительно повышается вследствие возрастания неупорядоченности (энтропии) кристаллических решеток. Аналогичное явление характерно для тонкодисперсного кварца с корродированной поверхностью. Между тем и то, и другое явления обусловлены соответствующим генезисом пород, а производственный эффект выражается сокращением в 2—3 раза продолжительности изотермической выдержки в автоклаве при получении силикатного материала. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса сырья исследовалось в работе В.В. Строковой [19]. Автором показано, что физико-химические свойства природного сырья стройиндустрии - горных пород и минералов, их слагающих, либо техногенного сырья - отходов промышленности, являются функцией его типоморфных признаков. Они, в свою очередь, зависят: от генезиса природного вещества, т.е. термодинамических условий их образования в различных слоях Земной коры, условий плавления и кристаллизации магм, последующих условий и степени метаморфизма и осадкообразования; либо от техногенеза, т.е. генезиса гор-

ных пород, условий и степени техногенных преобразований.

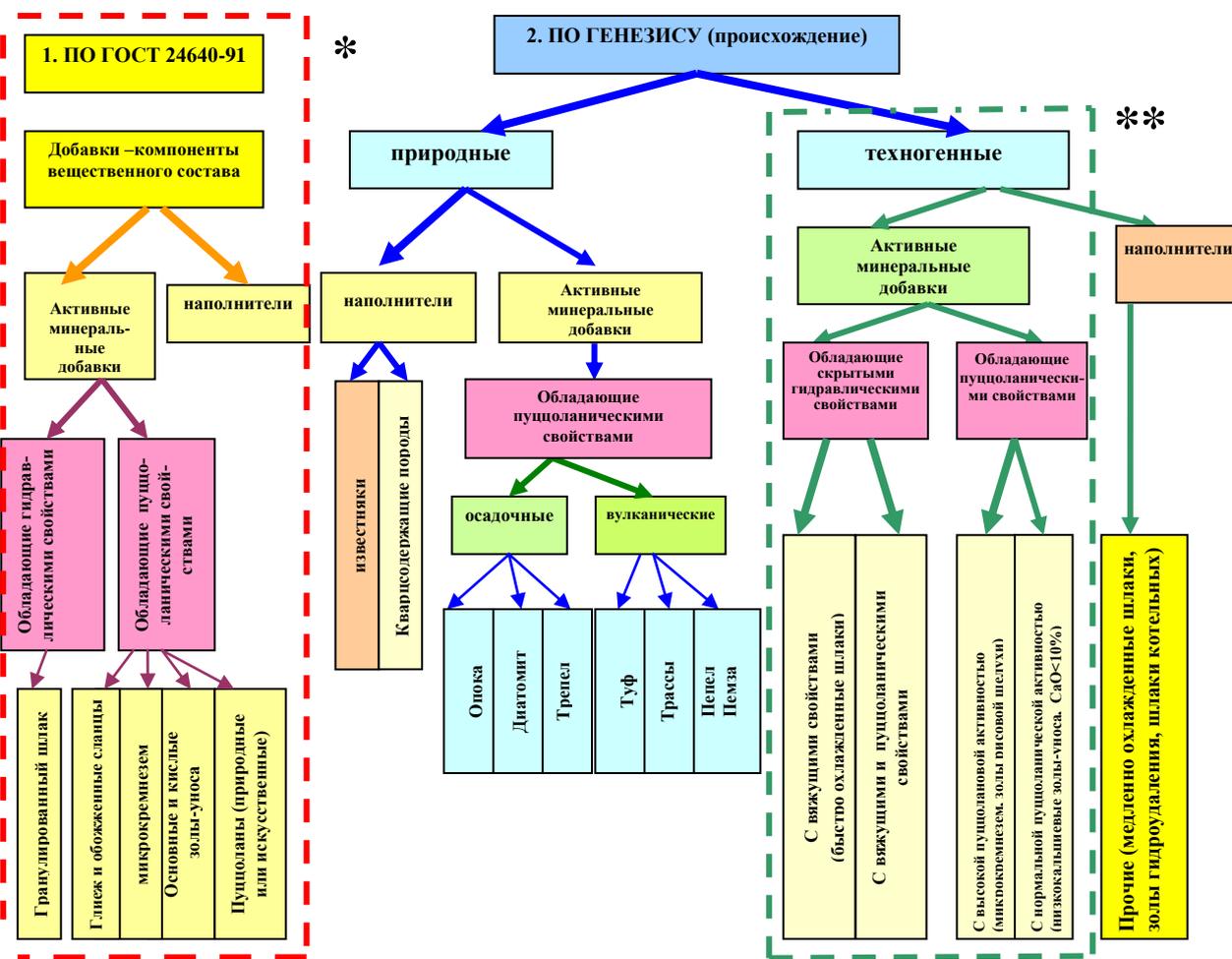
В РФ единой утвержденной в нормативной документации классификации природных и техногенных активных добавок, вводимых в бетоны или в цемент, не существует. Как указывает А.В. Ущеров-Маршак, трудности классификации добавок связаны со сложностями, связанными с выделением классификационных признаков и их количественного описания [20]. В евростандарте EN 196-5:1995 [21] величину гидравлической активности в составе цемента оценивают сопоставлением количества гидроксида кальция, контактирующего определенное время с цементом при его гидратации, с количеством гидроксида кальция, способного насытить раствор, обладающий такой же щелочностью. Определение считается положительным в том случае, если концентрация гидроксида кальция в растворе меньше, чем концентрация насыщения. В соответствии с ГОСТ 25094-94 [22] активность минеральной добавки по прочности определяют статистической оценкой значимости различий прочности при сжатии образцов цемента с добавкой и образцов с песком. Согласно EN 206-1 [2] эффективность минеральной добавки II типа в составе бетона оценивается К-фактором (коэффициентом эффективности), который учитывает изменение водовязущего отношения и ограничивает ввод добавки в составе цемента от 11 до 33 мас.% в зависимости от вида добавки.

Д. Н. Коротких [23] предложил классификацию взаимосвязанных механизмов структурообразующего и модифицирующего влияния наноразмерных модификаторов, которая может быть применена к действию активных минеральных добавок, основанную на механизмах действия добавок, таких как повышение плотности упаковки, уменьшение общей пористости, каталитической ролью частиц как центров кристаллизации, зонирования структуры твердеющими частицами, непосредственного химического участия в реакциях гидратации. Автор [23] утверждает, что мера реализации указанных механизмов наномодифицирования структуры цементного камня и их эффективность будут определяться генезисом, химическим и минеральным составом, дисперсностью, дозировкой и способами введения в систему минеральных частиц.

Как показали наши исследования, не возможно выделить единые критериальные подходы к минеральным добавкам, так как отличается их роль в процессе химического взаимодействия с компонентами цемента и структурообразования прочного композита. Кроме этого в разных методиках моделируются различные условия контакта с известью или с насыщенным раство-

ром известны, разные температурно-влажностные условия твердения, а также активность определяется в разные сроки твердения композита. В данной работе предложена классификация активных минеральных добавок по генетиче-

скому признаку с учетом уже имеющихся классификаций по ГОСТ 24640-91 и комитета 73-SBC RILEM для минеральных добавок техногенного происхождения (рис. 1).



* Красной рамкой выделена существующая классификация по ГОСТ 24640-91;

** Зеленой рамкой выделена классификация комитета 73-SBC RILEM для минеральных добавок техногенного происхождения.

Рис. 1. Классификация минеральных добавок в качестве компонентов вещественного состава композиционных цементов

По генетическому происхождению все добавки разделены на природные и техногенные, которые претерпели различную обработку и имеют вследствие этого различную энергетическую способность. Как правило, природные добавки в зависимости от геологической обработки (осадочного или вулканического происхождения) обладают только пуццоланическими способностями разной химической активности. Отдельной группой в классификации предлагается выделить наполнители – известняки и кварцсодержащие породы.

В качестве критерия оценки эффективности применяемой минеральной добавки предлагается коэффициент эффективности, как обратная величина процентного снижения прочности по отношению к контрольному бездобавочному составу на 1% вводимой добавки:

$$\frac{\% \text{ содержания добавки}}{(R_k - R_d) \cdot 100 / R_k} \quad (1)$$

где R_k - прочность контрольного состава, МПа; R_d – прочность состава с добавкой, МПа.

Как правило, высокоактивные минеральные добавки гидравлического действия повышают прочность. Эффективность введение добавок пуццоланического действия определяется химической активностью, добавок-наполнителей - сродством кристаллических решеток добавки и продуктов гидратации, которые зависят от генезиса добавки.

Предложенная классификация по генетическому признаку позволит расширить сырьевую базу стройиндустрии, разрабатывать нетрадиционные технологии производства строительных

материалов, получать искусственные композиты с заранее заданными свойствами, снижать энергоёмкость производства строительных материалов.

**Данная работа выполнена при финансовой поддержке в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 годы):*

Мероприятие 1.1 «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров»: № 2010–1.207–075 «Создание нового класса минеральных наноструктурированных вяжущих негидрационного типа твердения для производства высококачественных строительных материалов различного назначения»;

Мероприятие 1.3.1 «Проведение научных исследований молодыми учеными – кандидатами наук»: № 16.740.11.0770 «Создание высокоэффективных силикатных материалов автоклавного твердения с использованием наноструктурированных модификаторов».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кройчук, Л.А. Цементы с пониженным содержанием клинкера в мировой цементной промышленности // Строительные материалы. – 2006. – №9. – С.45-47.
2. EN 206-1 Бетон. Ч.1: Общие технические требования, производство и контроль качества
3. ГОСТ 24640-91. Добавки для цементов. Технические условия
4. ГОСТ 30515- 97. Цементы. Общие технические условия
5. ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительного назначения. Общие технические условия
6. ГОСТ 3476-74. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов
7. Массачца, Ф. Химия пуццолановых добавок и смешанных цементов // Шестой Международный конгресс по химии цемента. М.: – Стройиздат, – 1976. – Т. III. – С. 209-221.
8. Шредер, Ф. Шлаки и шлаковые цементы // Пятый Международный конгресс по химии цемента. М.: – Стройиздат, – 1973. – С. 422–437.
9. Rabilero A. Las puzolanas. Santiago de Cuba, – 1988. – 114 s.
10. Кочергин, С.М. Бетоны. Материалы, технологии, оборудование / С.М. Кочергин и др. //Стройинформ. – 2006. – 24 с.
11. Сузев, Н.А., Некоторые свойства бетонов на карбонатном портландцементе / Н.А. Сузев, Т.М. Худякова, С.А. Некипелов //Строительные материалы. –2009. –№9. –С. 20–22.
12. Тимашев, В.В. Свойства цементов с карбонатными добавками / В.В. Тимашев, В.М. Колбасов // Цемент. –1981. –№10. – С. 10-12.
13. Hoshino, S. Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone / S. Hoshino, Y. Kazuo, H. Hiroshi // Blended Cement Journal of Advanced Concrete Technology. –Vol. 4. – (2006). –№ 3. –pp. 357–367.
14. Сивков, С.П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов / С.П. Сивков //Цемент и его применение. – 2008. –№ 4. –С. 112 – 115.
15. Лесовик, Р.В. Влияние компонентов ВНВ на их свойства / Р.В. Лесовик, В.В. Строкова, Л.Н. Соловьева, А.П. Гринев //Актуальные вопросы строительства: материалы Всерос. науч.–техн. конф. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. –2006. –С. 324–326.
16. Лесовик, Р.В. Характеристика матрицы вяжущих в зависимости от состава ТМЦ и ВНВ / Р.В. Лесовик, В.В.Строкова, Ю.Н. Черкашин // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. –2006. –№1. – С. 26-28.
17. Демьянова, В.С. Экологические и технико-экономические аспекты использования отходов нерудной промышленности в производстве цемента / В.С. Демьянова, В.И. Калашников и др. // Строительные материалы. –2006. –№11. – С.52-53.
18. Калашников, В.И. Реакционная активность измельченных горных пород в цементных композициях / В.И. Калашников, В.С. Демьянова и др. //Изд. Тульского гос. ун-та. – 2004. – №7. – С.26-33.
19. Лесовик, В.С. Снижение энергоёмкости производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород / В.С. Лесовик //Автореф. дисс. д-ра техн. наук. М. –1997. –33с.
20. Строкова, В.В. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом типоморфизма сырья / В.В. Строкова //Автореф. дисс. д-ра техн. наук. Белгород. –2004. – 44 с.
21. Ушеров-Маршак, А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы / А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. – 2006. – №10. – С.8-12.
22. EN 196–5:1995. Methods of testing cement. Part 5: pozzolanicity test for pozzolanic cement.
23. ГОСТ 25094 – 94. Добавки активные минеральные для цементов. Методы испытаний.
24. Коротких, Д.Н. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д.Н. Коротких // Нанотехнологии в строительстве: Научный интернет-журнал. – 2009. – №2. – С. 42 – 49.

