

Шишкіна А.А.

Криворожский национальный университет

ПОРИСТЫЕ РЕАКЦИОННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ БЕТОНЫ

Навколишнє середовище здійснює температурний вплив на будівельні конструкції як промислових, так і цивільних будівель і споруд, змінюючи їх внутрішній температурний режим. Однією з найбільш значущих статей, які визначають вартість експлуатації будівель і споруд, є величина витрат на підтримання в них необхідного температурного режиму. Наукова гіпотеза цієї роботи полягає в тому, що для управління процесами структуроутворення пористих бетонів необхідне введення до їх складу мінерально-органічної композиції, мінеральна частина якої представлена сполуками заліза, а органічна – колоїдними гідрофобними поверхнево-активними речовинами. Метою досліджень є отримання пористого реакційно-порошкового бетону з підвищеною міцністю і зниженим водопоглинанням шляхом модифікації його складу комплексною добавкою. У роботі застосовано стандартні методи досліджень. Експериментами встановлено вплив комплексної добавки на міцність пористого реакційного порошкового бетону, об'ємне водопоглинання досліджуваних бетонів і їх водопоглинання методом капілярного підсосу для бетонів, приготованих без використання комплексної добавки і з використанням добавки. Досліджено зміну в часі маси бетону з добавкою і без неї. Внаслідок цього було встановлено, що одночасне введення в пористі реакційні порошкові бетони мінерального комплексу, що містить залізо і колоїдні поверхнево-активні речовини, призводить до підвищення міцності при стиску і зниження водопоглинання зазначених бетонів. Показано, що вміст мінерального комплексу (порошку), що містить залізо, й органічного компонента – колоїдних поверхнево-активних речовин у пористому реакційному порошковому бетоні має екстремальний характер, тобто є їх вміст, який забезпечує найбільшу міцність таких бетонів і їх найменше водопоглинання.

Ключові слова: реакційний порошковий бетон, міцність, колоїдні поверхнево-активні речовини.

Постановка проблеми. Окружающая среда оказывает температурное влияние на строительные конструкции как промышленных, так и гражданских зданий и сооружений, изменяя их внутренний температурный режим. Одной из наиболее значимых статей, которые определяют стоимость эксплуатации зданий и сооружений, является величина затрат на поддержание в них требуемого температурного режима. Эффективными материалами, позволяющими снизить влияние тепловых воздействий окружающей среды на температурный режим внутренних помещений здания за счет низкой теплопроводности, являются легкие и пористые бетоны. В настоящее время пористые бетоны широко применяются для производства наружных ограждающих конструкций зданий и сооружений. Однако указанные бетоны обладают целым рядом недостатков, таких как повышенные набухание, усадка и водопоглощение, а также недостаточно высокая прочность при сжатии, что ограничивает их применение. Использование высокопрочных пористых бетонов делает возможным возведение зданий и сооружений, обладающих высокими теплотехническими характеристиками, обеспечивающими

требуемые показатели внутреннего температурного режима внутри.

Анализ последних исследований и публикаций. В основе современной технологии бетона любого вида, как плотного, так и пористого, лежит получение цементного камня высокого качества. Качество же цементного камня формируется за счет высокой дисперсности исходных компонентов и новообразований и малой дефектности структуры.

На основе высококачественного цементного камня могут создаваться бетоны самого различного качества путем введения в структуру материала дополнительных составляющих и ее модификации [1–6]. В частности, при получении пенобетонов основными компонентами, которыми насыщается структура бетона, являются воздушные поры [7–9]. Повышение пористости бетона приводит к снижению его плотности и, как следствие, его теплопроводности, но обуславливают снижение его прочности (в первую очередь, при сжатии), что ограничивает область его применения. Очевидно, что основным путем повышения прочности пористых бетонов является повышение прочности их межпоровых перегородок,

что достигается применением высокопрочных бетонов. Наиболее приемлемыми в данном случае являются так называемые реакционные порошковые бетоны – Reactive powder concretes (RPC). Эти бетоны получают на основе смеси вяжущих веществ различного типа [10–13], реакционного порошка (микронаполнителя), в качестве которого предложено применять отходы обогащения железных руд, микрокремнезем, золу-унос, известняк, другие реакционно-активные вещества, пластификатор [3; 11–15]. В случае создания пористости бетона путем применения пен – пенобетона, наличие пенообразователя, который представляет собой поверхностно-активное вещество (ПАВ), приводит к тому, что часть этого ПАВ остается в межпоровых перегородках и, адсорбируясь на поверхности частиц вяжущего, замедляет реакции его гидратации вплоть до их полной остановки. Это приводит к тому, что остается значительное количество негидратированного вяжущего вещества, снижается прочность межпоровых перегородок и, как следствие, пенобетона.

На основе анализа результатов исследований в области флотации [16] и исследований школы академика П.А. Ребиндера [17] получены пенобетоны повышенной прочности [18]. Однако из-за значительного расхода органического компонента минерально-органической системы – полиспирта эти бетоны обладают достаточно высокой стоимостью, что снижает область их применения.

Установленный эффект влияния высокомолекулярных гидрофобных поверхностно-активных веществ на прочность цементного бетона [18] послужил основой научной гипотезы этой работы, которая заключается в следующем: для управления процессами структурообразования пористых RPC, независимо от метода создания пористой структуры, необходимо ввести в их состав минерально-органическую композицию, минеральная часть которой представлена соединениями железа, а органическая – коллоидными гидрофобными поверхностно-активными веществами. Эта композиция будет модифицировать структуру продуктов гидратации вяжущих веществ, способствуя повышению скорости гидратации и достижению высокой прочности затвердевшей системы. Этот вид бетонов практически полностью подпадает под классификацию как Reactive powder concretes (RPC), содержащих поры, т. е. пористые Reactive powder concretes (pRPC).

Постановка задания. Целью настоящей работы является получение высокопрочных пористых RPC и определение степени влияния

минерально-органической добавки на основе минерального комплекса, содержащего железо и коллоидные гидрофобные поверхностно-активные вещества (МПАВ), на прочность при сжатии, пористость и водопоглощение этих бетонов.

Изложение основного материала исследований. Исследования производили в соответствии со стандартными методиками. Определение прочности при сжатии производили на универсальной машине УММ-100 испытанием стандартных образцов (образцы-кубы с размером сторон 150 мм и образцы-балочки 40x40x160 мм). Для изготовления образцов использовали стандартный портландцемент М400 производства ПАО «Хайдельберг цемент» (г. Кривой Рог). В качестве железосодержащего компонента использовали оксид железа и тонкодисперсную часть отходов обогащения железных руд Новокриворожского горно-обогатительного комплекса ПАО «Миталлстил Кривой Рог». После классификации отходы обогащения железных руд по своему гранулометрическому составу соответствуют крупному песку (модуль крупности 2,3), тонкодисперсная часть отходов обогащения железных руд имела удельную поверхность 260 м²/кг. В качестве заполнителя применяли речной песок. В качестве коллоидного гидрофобного ПАВ применяли олеат натрия (Simagchem Corp., Китай), в качестве пенообразователя использовали пенообразователь – ПО-2, а в качестве газообразователя – алюминиевую пудру.

Для исключения влияния на результаты исследований состава бетона он был принят постоянным (на 1 дм³):

цемент – 450 г;
заполнитель – 150 г;
вода – 250 г.

Для получения пенобетона добавляли пенообразователь в количестве 0,18% от массы цемента, для получения газобетона – алюминиевую пудру в количестве 0,22% от массы цемента. В результате получены пористые бетоны:

пенобетон: плотность 554 кг/м³, прочность при сжатии 3,6 МПа;

газобетон: плотность 550 кг/м³, прочность при сжатии 3,9 МПа.

В процессе экспериментов в составе бетона менялось содержание железосодержащего компонента и коллоидного ПАВ – олеата натрия. Железосодержащий компонент вводился в сухом виде путем смешивания с цементом и заполнителем, олеат натрия вводился водным раствором различной концентрации в предварительно отмерянную

для замеса дозу воды. Результаты исследования влияния комплексной добавки на прочность пористого RPC (табл. 1 и 2) показали, что оптимальным является содержание железосодержащего компонента 0,22% от массы цемента и коллоидных ПАВ при концентрации их в растворе $10^{-4}M$.

Таблица 1

Влияние комплексной добавки на прочность при сжатии пористого RPC

Содержание оксида железа, %	Относительная прочность бетона, %, при концентрации раствора МПАВ			
	0	$10^{-3}M$	$10^{-4}M$	$10^{-5}M$
0	100	165/160	176/180	170/176
0,22	110	187/189	188/192	182/188
0,44	115	180/188	184/188	167/166

Примечания: 1. Прочность: в числителе – пенобетона, в знаменателе – газобетона

Таблица 2

Влияние комплексной добавки на прочность при сжатии пористого RPC

Содержание тонкодисперсной части отходов обогащения железных руд, %	Относительная прочность бетона, %, при концентрации раствора МПАВ			
	0	$10^{-3}M$	$10^{-4}M$	$10^{-5}M$
0	100	168/166	176/174	170/179
0,22	110	187/189	188/190	182/190
0,44	115	180/188	184/187	167/168

Примечания: 1. Прочность: в числителе – пенобетона, в знаменателе – газобетона

Отличие приведенных результатов от полученных ранее [14; 18] может быть объяснено только лишь отличием примененного органического компонента комплексной добавки. В случае применения полиспирта в качестве органического компонента добавки прочность бетона повышается за счет образования гликолятов кальция, которые, вытесняя пенообразователь, создают упроченный достаточно тонкий слой вокруг пор. В случае применения в качестве органического компонента добавки олеата натрия возникает явление гидрофобной гидратации, которая приводит к структурированию воды, что, в свою очередь, стимулирует все реакции гидратации цемента, а это приводит к повышению прочности стенок пор (межпоровых перегородок).

Как видно из результатов экспериментов, использование тонкодисперсной части отходов обогащения железных руд оказалось более эффективным по сравнению с использованием оксида железа. Очевидно, это связано с тем, что в отходах обогащения

железных руд содержится не только оксид железа, но и другие соединения железа, а также иные вещества. Так как для бетона наиболее опасной является открытая пористость, во второй группе проведенных исследований было изучено изменение данного вида пористости в зависимости от содержания комплексной минерально-органической добавки. Открытую пористость пористого бетона определяли двумя методами: методом объемного водопоглощения и методом капиллярного подсоса. В первом случае образцы бетона высушивали до постоянной массы, взвешивали, на 48 часов погружали в воду и вновь взвешивали. Водопоглощение определяли как отношение разницы в массе образцов, выдержанных в воде и высушенных до постоянной массы, к массе высушенных образцов в процентах. Во втором случае образцы-балочки помещали в емкость с водой в вертикальном положении таким образом, чтобы образцы были погружены в воду на 1 см. В процессе проведения эксперимента (48 часов) в емкости поддерживали постоянный уровень воды. Водопоглощение определяли тем же методом. Как показали результаты экспериментов по первому методу (табл. 3), введение комплексной добавки в исследуемую систему приводит к резкому снижению водопоглощения бетоном.

Таблица 3

Влияние комплексной добавки на водопоглощение пористого RPC (погружение в воду)

Содержание МПАВ, %	0	$10^{-3}M$	$10^{-4}M$	$10^{-5}M$
Водопоглощение, %	92/48	80/32	58/30	62/30

Примечания: 1. Водопоглощение: в числителе – пенобетона; в знаменателе – газобетона. 2. В добавке содержание оксида железа составляет 0,22% от массы цемента. 3. Масса высушенного образца 554 г

Определение водопоглощения пористого RPC вторым методом (методом капиллярного подсоса) также показало, что введение комплексной добавки приводит к значительному уменьшению водопоглощения пористым бетоном (таблица 4).

Таблица 4

Влияние комплексной добавки на водопоглощение пористого RPC (капиллярный подсос)

Высота подъема воды, %	
Без добавки	С добавкой
48/35	21/13

Примечания: 1. Концентрация МПАВ в водном растворе составляет $10^{-4}M$. 2. Высота подъема воды: в числителе – пенобетона; в знаменателе – газобетона

Уменьшение высоты подъема воды по телу бетона можно объяснить только резким уменьшением количества открытых пор и сообщающихся капилляров в объеме пористого RPC. Это обеспечивается введением комплексной добавки, которая состоит из коллоидного ПАВ и железосодержащего вещества, что служит подтверждением научной гипотезы работы. В третьей группе исследований было определено изменение массы образцов-кубов (которые имели объем 1000 см³) начиная с 7-суточного возраста. Как показали результаты следующей группы экспериментов (табл. 5), образцы, изготовленные из пористого бетона (пенобетона) с добавкой, за 28 суток потеряли 18,3% массы, а образцы, изготовленные из пенобетона без добавки, – 16,8 %, т. е. потеря массы образцами после 7 суток твердения практически не зависит от содержания комплексной добавки.

Таблица 5

Изменение массы образцов пенобетона во времени

Возраст, сут.	Масса образца, г	
	Без добавки	С добавкой
0	544	544
7	501	513
28	444	453

Примечания: 1. Расход железосодержащего компонента добавки 0,22% от массы цемента. 2. Олеат натрия ввдился в концентрации водного раствора 10⁻⁴М

Однако следует отметить, что в момент изготовления образцов они имели практически одинаковую массу, были изготовлены с одинаковым расходом компонентов по одинаковой технологии. Их состав отличался только наличием добавки, что не определяет результаты экспериментов. Образцы хранили в климатической камере при температуре 20 °С и относительной влажности 65%.

Таким образом, за первые семь суток твердения образцы, приготовленные на основе дисперсной системы «цемент – вода – пенообразователь», потеряли 22,1% массы. В тоже время образцы, приготовленные на основе системы дисперсной системы «цемент – вода – пенообразователь – комплексная добавка», потеряли только 12,3% массы.

Так как образцы изготавливали из одних и тех же материалов, одного и того же состава, потеря массы образцами могла происходить только из-за потери ими влаги. Результаты этой группы экспериментов косвенно подтверждают, что в пористом бетоне, полученном в результате твердения дисперсной системы «цемент – вода – пенообразователь – комплексная добавка», формируется значительно большее количество замкнутых пор по сравнению с бетоном, полученным в результате твердения дисперсной системы «цемент – вода – пенообразователь». Результаты этих исследований используются предприятием «Перспектив СМ» (Украина). В промышленных условиях использование смеси тонкодисперсной части отходов обогащения железных руд и олеата натрия в качестве добавки к пенобетону позволило повысить прочность пенобетона на 45–60% или снизить расход цемента на 50 кг/м³ пенобетона без потери прочности.

Выводы. На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что одновременное введение в пористые реакционные порошковые бетоны (pRPC) минерального комплекса, содержащего железо, и коллоидного поверхностно-активного вещества приводит к повышению прочности при сжатии и снижению водопоглощения указанных бетонов.

2. Содержание минерального железистого комплекса (порошка) и органического компонента в pRPC носит экстремальный характер, т.е. имеется их содержание, обеспечивающее наибольшую прочность таких бетонов и их наименьшее водопоглощение.

Список литературы:

1. Баженов Ю.М. Бетоны: технологии будущего. *Современные стройматериалы*. 2005. Июль-август. С. 50–52.
2. Шишкина А.А. Свойства и технология пенобетона, модифицированного оксидами железа : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Кривой Рог, 2010. 178 с.
3. Шишкин А.А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред : дис. ... докт. техн. наук : 05.23.05. Кривой Рог, 2003. 336 с.
4. Termkhajornkit P., Nawa T., Nakai M., Saito T. Effect of fly ash on autogenous shrinkage. *Cem. Concr. Res.* 2005. Vol. 35. Issue 3. Pp. 473–482.
5. Yang Y., Sato R., Kawai K. Autogenous shrinkage of high-strength concrete containing silica fume under drying at early ages. *Cem. Concr. Res.* 2005. Vol. 35. Issue 3. Pp. 449–456.
6. Меркин А.П., Траубе П.Р. Непрочное чудо. Москва, 1983. 224 с.
7. Меркин А.П., Кобидзе Т.Е. Особенности структуры и основы технологии получения эффективных пенобетонных материалов. *Строительные материалы*. 1988. № 3. С. 16–18.

8. Шахова Л. Некоторые аспекты исследований структурообразования ячеистых бетонов неавтоклавного твердения. *Строительные материалы*. 2003. № 2. С. 4–7.
9. Юдович Б.Э., Зубехин С.А. Пенобетон: новое в основах технологии. *Техника и технология силикатов*. 2007. Т. I. С. 14–24.
10. Kocaba V., Gallucci E., Scrivener K.L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. *Cement and concrete research*. Elsevier Science Publishing Company, Inc. 2012. Vol. 42. Pp. 511–525.
11. Шишкин А.А. Щелочные реакционные порошковые бетоны. *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2014. № 2 (17). С. 56–65.
12. Poon C.S., Kou S.C., Lam L., Lin Z.S. An innovation method in producing high early strength PFA concrete. *Creating with Concrete: International Conference*. 1999: Proceedings. Dundee (Scotland). 1999. Pp. 131–138.
13. Шишкина А.А. Пористые реакционные порошковые бетоны. *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2014. 7(23). С. 128–135
14. Deschner F., Lothenbach B., Winnefeld F., Neubauer J. Effect of temperature on the hydration of portland cement blended with siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research*. Elsevier Science Publishing Company, Inc. 2013. Vol. 52. Pp. 169–181.
15. Годэн А.М. Флотация. Москва, 1959. 653 с.
16. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Москва, 1978. 369 с.
17. Шишкина А.А., Хильченко А.П., Мельниченко Н.П. Пористые бетоны на основе железосодержащих веществ. *Вісник Криворізького національного університету*. 2017. 44. С. 117–122.
18. Shishkin A., Shishkina A. Effect of high molecular vapors on strength Cement systems. *Engineering and Architecture*. 2019. Vol. 7, No. 2. Pp. 96–100.

Shyshkina A.A. POROUS REACTIVE POWDER CONCRETE

On structures of industrial buildings and structures, in particular the mining and metallurgical complex, especially located near thermal devices, has the effect of temperature environment, changing the physical and mechanical properties of the materials from which these structures are made, and, as a consequence, affect their durability. This leads to the need to provide, in the reconstruction of buildings and structures, activities to increase their longevity by reducing the temperature influence of the environment. The purpose of research, the results of which are shown in the work is to obtain a porous Reactive powder concretes with improved strength and reduced shrinkage and water absorption by modifying its integrated additive composition which consists of ironcontaining substance and a polyalcohol. Experiments established the influence of additives on the integrated strength of the porous reactive powder concrete, volumetric water absorption study concrete and water absorption by capillary suction of concrete prepared without the use of complex additives and using supplements. The change in time of mass concrete can be with and without it. Also investigated was the shrinkage of the porous concrete with or without complex additive it. As a result, it was found that the simultaneous introduction to the porous reactive powder concretes (pRPC) mineral complex containing iron polyalcohol and leads to increased compression strength, lower water absorption and shrinkage of said concrete. It is shown that the content of ferrous mineral complex (powder) and an organic component is pRPC extreme nature, i.e. attaching their content, providing the greatest strength of concrete and the least water absorption.

Key words: reactive powder concrete, strength, colloidal surfactants.