

**БАЛЫКОВ А. С., НИЗИНА Т. А., КОРОВКИН Д. И.,
ВОЛОДИН В. В., СМАКАЕВ Р. М., ГАДЖИЕВА У. М.**

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЦЕМЕНТНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

ПРИ РАЗРАБОТКЕ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Аннотация. Произведен анализ реотехнологической эффективности рецептуры цементно-минеральных суспензий с установлением влияния дозировки различных компонентов на текучесть дисперсных систем. Выявлен наиболее эффективный способ введения порошкового поликарбоксилатного суперпластификатора в цементные системы. Установлена оптимальная дозировка поликарбоксилатного суперпластификатора и реологически активного карбонатного наполнителя в цементно-минеральных суспензиях при разработке самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей.

Ключевые слова: самоуплотняющийся бетон, суперпластификатор, реологически активный наполнитель, реотехнологические характеристики, цементная и минеральная суспензия.

**BALYKOV A. S., NIZINA T. A., KOROVKIN D. I.,
VOLODIN V. V., SMAKAEV R. M., GAJIYEVA U. M.**

**STUDY OF REOTECHNOLOGICAL PROPERTIES
OF CEMENT AND MINERAL SUSPENSIONS**

FOR SELF-COMPACTING CONCRETE MIXTURES DEVELOPMENT

Abstract. An analysis of rheotechnological effectiveness of the recipe of cement-mineral suspensions with studying the effect of dosage of different components on the fluidity of disperse systems is carried out. The most effective method of introducing powder of polycarboxylate superplasticizer in the cement system is revealed. The optimal dosage of polycarboxylate superplasticizer and rheology active carbonate filler in cement-mineral suspensions for the development of self-compacting fine-grained concrete mixtures is found out.

Keywords: self-compacting concrete, superplasticizer, rheology active filler, rheotechnological characteristics, cement and mineral suspension.

За последние десятилетия произошел значительный прогресс бетоноведения, позволивший превратить бетоны в сложный многокомпонентный композиционный материал с высокой функциональностью каждого из компонентов, бетонной смеси и бетона в целом [1]. На сегодняшний день эффекты функциональности хорошо совместимых компонентов бетона проявляются на стадиях приготовления, транспортирования, укладки, твердения и

эксплуатации композитов, что доказано с позиции многих фундаментальных и прикладных наук, в том числе и с применением методов и подходов относительно молодых и стремительно развивающихся научных направлений – метода экспериментально-статистического моделирования [2; 3], фрактального анализа [4; 5] и др.

В настоящее время происходит становление современных бетонов, однозначно относимых мировым технологическим сообществом к категории бетонов нового поколения (БНП) с высокими показателями прочности, удобоукладываемости, стабильности объема и долговечности [6–10]. Особое место среди бетонов нового поколения занимают самоуплотняющиеся бетоны (СУБ) – Self-Compacting Concrete (SCC, англ.), Selbstverdichtender Beton (SVB, нем.), Beton autoplacant (BAP, франц.), получившие в настоящее время за рубежом достаточно широкое распространение. Данный термин, предложенный в 1986 году японским профессором Х. Окамурой, объединяет бетонные смеси с высокими показателями удобоукладываемости (распływ стандартного конуса свыше 55-60 см при сниженных значениях водоцементного отношения до 0,35-0,4 и менее), обусловленными высокой деформативностью суспензионной матрицы наряду с ее высоким сопротивлением сегрегации или расслоению при перемещении [11].

В рецептуре самоуплотняющихся бетонных смесей необходимо наличие значительного количества дисперсных микроразмерных частиц цемента или минеральных наполнителей (преимущественно 1-100 мкм), увеличивающих совместно с портландцементом объем дисперсно-водной суспензии и повышающих ее реотехнологические показатели. При этом не всякие наполнители способны обеспечивать более высокую текучесть в суспензии с суперпластификатором, чем цементные суспензии. Для характеристики такой способности профессором В. И. Калашниковым был введен термин «реологически активный наполнитель в суспензии с суперпластификатором» [12].

Многообразие горных пород различного происхождения вызывает научный интерес к исследованию возможности их использования в качестве реологически активного минерального наполнителя в самоуплотняющихся бетонных смесях. Проведенные научные исследования отечественных [13] и зарубежных [14] авторов показали эффективность применения тонкомолотых кварцевых песков в качестве тонкодисперсных наполнителей высокоподвижных бетонных смесей, обусловленную явлением перезарядки отрицательной поверхности частиц кислых кварцсодержащих пород (пылевидный кварц, гранит, диабаз, базальт, опока, диатомит) в присутствии портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вызывающего сильное разжижение водных дисперсий с поликарбоксилатными суперпластификаторами. Однако наиболее совместимыми с анионоактивными разжижителями являются карбонатные породы (известняк, мрамор, доломит) [7; 13], имеющие частицы со значительной долей

положительно заряженных активных центров. При этом известно [15], что некоторые виды известняков в смеси с высокоэффективными поликарбоксилатными суперпластификаторами позволяют получать гравитационно-растекающиеся агрегативно-устойчивые системы с предельно высокой объемной концентрацией твердой фазы, достигающей 70-74%.

Обобщая вышесказанное, можно отметить, что исследования в области самоуплотняющихся бетонных смесей является наукоемкой задачей, для осуществления которых необходимо задействовать положения реологии и физико-химической динамики дисперсных систем. При этом получение самоуплотняющихся бетонных смесей необходимо начинать с разработки реологически активной рецептуры цементно-минеральных суспензий, что является основной целью данного исследования. С учетом того, что самоуплотняющиеся бетонные смеси отличаются повышенным содержанием пластифицированной суспензионной составляющей, основным критерием эффективности данной рецептуры является полнота использования пластифицирующих и водоредуцирующих возможностей суперпластификаторов, позволяющих формировать малоструктурные агрегативно-устойчивые суспензии с предельно-высокой концентрацией твердой фазы, низкими значениями предельного напряжения сдвига и пластической вязкости при высокой гравитационной текучести под действием собственного веса (расплыв из стандартного конуса (ГОСТ 10181) и конуса Хегерманна (ГОСТ 310.4) – не менее 550 и 280 мм соответственно). При этом эффективность пластифицирующих добавок будет зависит от многих факторов – способа введения и оптимальной дозировки разжижителя, реологической активности применяемых наполнителей и др.

Поставленная цель исследования достигалась решением следующих задач:

1) исследованием водоредуцирующей эффективности поликарбоксилатного суперпластификатора в цементных суспензиях в зависимости от способа введения; выбор наиболее эффективного способа;

2) анализом реотехнологической эффективности рецептуры цементно-минеральных суспензий с установлением влияния дозировки компонентов на текучесть дисперсных систем;

3) установлением оптимальной дозировки поликарбоксилатного суперпластификатора и реологически активного минерального наполнителя в цементно-минеральных суспензиях при разработке самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей.

Для изучения влияния процедуры введения суперпластификатора в цементную суспензию на его водоредуцирующую эффективность использовались: портландцемент класса ЦЕМ I 32,5Б производства ПАО «Мордовцемент» и порошок

поликарбоксилатный суперпластификатор марки «Melflux 5581 F» (BASF Construction Solutions (Trostberg, Германия)). Пластифицирование цементных суспензий осуществлялось при концентрации разжижителя, составляющего 1% от массы портландцемента.

Введение суперпластификатора производилось следующими способами: 0 – приготовление цементного теста без разжижителя; 1 – сухое введение суперпластификатора в виде порошка и его дискретное распределение при перемешивании с портландцементом на начальном этапе приготовления смеси и дальнейшее затворение сухой смеси требуемым количеством воды; 2 – растворение порошкового суперпластификатора в требуемом количестве воды и затворение портландцемента получившимся водным раствором разжижителя; 3 – затворение портландцемента первой порцией воды (половиной объема воды затворения) с последующим введением раствора оставшегося объема воды и суперпластификатора.

Количество воды затворения для каждого способа введения суперпластификатора подбиралось экспериментально с учетом получения цементного теста нормальной густоты (ГОСТ 310.3).

В качестве критерия оценки эффективности способов введения разжижителя в цементные суспензии использовали величину объемной концентрации твердой фазы дисперсных систем в процентах или в долях единицы

$$C_V = \frac{1/\rho_{т.ф.}}{1/\rho_{т.ф.} + В/Ц}, \quad (1)$$

где $\rho_{т.ф.}$ – истинная плотность цемента, $\rho_{т.ф.} = 3,1 \text{ г/см}^3$; В/Ц – водоцементное отношение непластифицированного $((В/Ц)_Н^{нг})$ или пластифицированного $((В/Ц)_П^{нг})$ цементного теста нормальной густоты.

Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1

Способ введения и водоредуцирующая эффективность пластификатора

Способ введения	$(В/Ц)_Н^{нг}$, отн. ед.	$(В/Ц)_П^{нг}$, отн. ед.	C_V , %
0	0,265	-	55
1	-	0,14	70
2	-	0,16	67
3	-	0,18	64

Как следует из анализа табл. 1, наибольшая водоредуцирующая эффективность порошкового суперпластификатора «Melflux 5581 F» зафиксирована при его сухом введении в виде порошка на начальном этапе приготовления смеси (способ № 1), что позволило получить пластифицированные цементные суспензии с максимальной объемной концентрацией твердой фазы в изореологическом состоянии $C_V = 70\%$.

На втором этапе производилось исследование реотехнологической эффективности цементно-минеральных суспензий с установлением влияния дозировки компонентов на текучесть дисперсных систем. В ходе экспериментальных исследований изучались реотехнологические характеристики не только чистых цементных суспензий, но и суспензий различных дисперсных наполнителей, а также бинарных суспензий (портландцемент + микрокальцит). Определение реотехнологических свойств приготовленных суспензий осуществлялось путем фиксации их расплывов из малого вискозиметра Сутгарда диаметром 10 мм, высотой 40 мм по методике, разработанной в Пензенском университете архитектуры и строительства [16].

В качестве исходных компонентов дисперсных систем использовались бездобавочные портландцементы ЦЕМ I 42,5Б и 32,5 Б ПАО «Мордовцемент», а также ЦЕМ I 42,5Б ПАО «Сенгилеевский цементный завод», карбонатный наполнитель (микрокальцит КМ100 (МКМ)), активные минеральные добавки (микрокремнезем, метакаолин, «Пенетрон Адмикс», поликарбоксилатные суперпластификаторы Melflux 1641 F и Melflux 5581 F, содержание которых было фиксированным и составляло 1% от массы твердой фазы. Для приготовления суспензий использовался наиболее эффективный способ введения разжижителя (способ № 1, табл. 1)

В ходе проведения экспериментального исследования было изготовлено 68 непластифицированных и пластифицированных, одинарных и бинарных, цементных и минеральных суспензий и исследованы их реотехнологические показатели. По итогам установлена зависимость диаметра расплыва суспензии (y , мм) из минивискозиметра Сутгарда (диапазон $10 \div 60$ мм) от содержания компонентов (v_i , отн. мас. ед.; $0 \leq v_i \leq 1$; $\sum v_i = 1$; $i = 1, 2, 3, \dots, 12$)

$$y = b_1 \cdot v_1 + b_2 \cdot v_2 + b_3 \cdot v_3 + b_4 \cdot v_4 + b_5 \cdot v_5 + b_6 \cdot v_6 + b_7 \cdot v_7 + b_8 \cdot v_8 + b_9 \cdot v_9 + b_{10} \cdot v_{10} + b_{11} \cdot v_{11} + b_{12} \cdot v_{12}, \quad (2)$$

где b_1, b_2, \dots, b_{12} – коэффициенты полиномиального уравнения, показывающие вклад каждого компонента в достижение требуемого расплыва суспензии; v_1 – водосодержание цементных или минеральных суспензий ($0,13 \div 0,57$ отн. мас. ед.); v_2, v_3, v_4 – содержание портландцементов ЦЕМ I 42,5Б, ЦЕМ I 32,5Б ПАО «Мордовцемент» и портландцемента ЦЕМ I 42,5Б ПАО «Сенгилеевский цементный завод» соответственно ($0 \div 0,86$ отн. мас. ед.); v_5, v_6 – содержание суперпластификаторов Melflux 1641 F и Melflux 5581 F соответственно ($0 \div 0,03$ отн. мас. ед.); v_7 – содержание микрокальцита КМ 100 ($0 \div 0,87$ отн. мас. ед.); v_8, v_9 – содержание микрокремнезема конденсированного уплотненного (МКУ-85) и неуплотненного (МК-85) соответственно ($0 \div 0,54$ отн. мас. ед.); v_{10}, v_{11}, v_{12} – содержание метакаолина белого, серого и «Пенетрон Адмикс» соответственно ($0 \div 0,66$ отн. мас. ед.).

Коэффициенты полиномиального уравнения (2) представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значение коэффициентов полиномиального уравнения (2)

b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}	b_{11}	b_{12}
-55,6	76,3	64,0	67,3	-640,4	-133,4	66,4	123,8	124,1	117,1	92,4	90,7

На третьем этапе осуществлялось установление оптимальной дозировки поликарбоксилатного суперпластификатора и реологически активного минерального наполнителя в цементно-минеральных суспензиях при разработке самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей. Для приготовления суспензий использовался портландцемент класса ЦЕМ I 32,5Б производства ПАО «Мордовцемент». Минеральная часть включала в себя карбонатный наполнитель – микрокальцит КМ100 (МКМ) с дозировкой 0÷300% от массы портландцемента (0÷75% от массы твердой фазы) с шагом варьирования 100%.

На начальном этапе определялась нормальная густота цементного и цементно-минерального теста по методике ГОСТ 310.3 с учетом дозировки микрокальцита в смеси. Результаты представлены на рисунке 1. Согласно представленным данным, при повышении доли микрокальцита с 0 до 300% от массы портландцемента нормальная густота цементно-минерального теста снижается с 26,5 до 24,6%. Представленные результаты свидетельствуют о сниженной водопотребности используемого карбонатного наполнителя и повышенной водоредуцирующей эффективности суспензий «портландцемент – микрокальцит» по сравнению с цементными суспензиями при получении минерального теста требуемой консистенции.

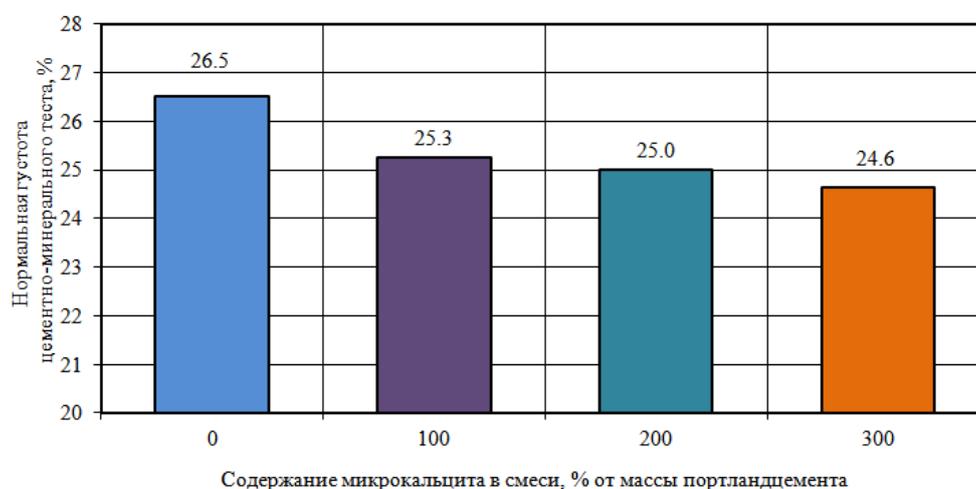


Рис. 1. Нормальная густота цементно-минерального теста в зависимости от дозировки наполнителя.

Исследование влияния дозировки поликарбоксилатного суперпластификатора и микрокальцита КМ100 на текучесть цементных и цементно-минеральных суспензий с установлением оптимальной дозировки компонентов проводились при фиксированном водотвердом отношении $V/T = 0,15$.

В процессе проведения исследования варьируемыми факторами являлись:

- содержание микрокальцита (МКМ) в смеси твердой фазы «портландцемент + микрокальцит» (Ц + МКМ) – отношение МКМ / Ц, $x_1 = 0 \div 3,0$ отн. ед.;
- содержание суперпластификатора «Melflux 5581 F» (СП) – отношение СП / (Ц + МКМ), $x_2 = 0 \div 1,5\%$.

По результатам исследования осуществлялось построение экспериментально-статистической модели зависимости диаметра расплыва цементно-карбонатных суспензий («портландцемент – микрокальцит») (y , мм) из конуса Хегерманна (ГОСТ 310.4) от содержания варьируемых факторов x_1 и x_2 . ЭС-модели задавались в виде приведенного полинома

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{111} \cdot x_1^3 + b_{222} \cdot x_2^3 + b_{122} \cdot x_1 \cdot x_2^2 + b_{112} \cdot x_1^2 \cdot x_2 + b_{1122} \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 \quad (3)$$

где $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}, b_{111}, b_{222}, b_{122}, b_{112}, b_{1122}$ – коэффициенты полиномиального уравнения; x_1, x_2 – значения варьируемых факторов.

Используя полином (3), были построены изолинии изменения диаметра расплыва цементно-карбонатных суспензий из конуса Хегерманна (рис. 2) в зависимости от значений факторов x_1 и x_2 в натуральных величинах при варьировании их в указанных выше диапазонах.

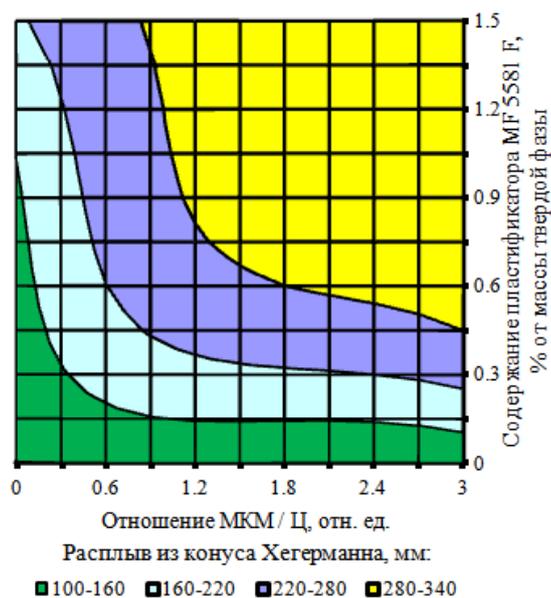


Рис. 2. Изменение диаметра расплыва цементно-карбонатных суспензий из конуса Хегерманна в зависимости от дозировки суперпластификатора и степени наполнения микрокальцитом.

При анализе ЭС-модели (3) и рис. 2 установлены оптимальные уровни варьируемых факторов, позволяющие достичь самоуплотняемости суспензий при значениях диаметра расплыва из конуса Хегерманна более 280 мм и водотвердом отношении равном 0,15 отн. ед.: дозировка суперпластификатора Melflux 5581 F – $0,5 \div 1,0\%$ от массы твердой фазы; степень наполнения суспензии микрокальцитом – не менее 105% от массы портландцемента. При этом повышение содержания пластификатора до 1,5% от массы портландцемента не приводит к существенному приросту реотехнологических показателей. Достижение самоуплотняемости дисперсных систем при сниженных дозировках суперпластификатора, равных $0,45 \div 0,6\%$ от массы твердой фазы, возможно при содержании наполнителя, превышающем 180% от массы портландцемента.

Полученные в ходе проведенных исследований реотехнологических свойств цементных и минеральных суспензий результаты станут основой при разработке самоуплотняющихся и высокоподвижных мелкозернистых бетонных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ущеров-Маршак А. В. Бетоны нового поколения – бетоны с добавками // Бетон и железобетон. – 2011. – № 1. – С. 78–81.
2. Низина Т. А., Балыков А. С. Построение экспериментально-статистических моделей «состав – свойство» физико-механических характеристик модифицированных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2016. – Вып. 45(64). – С. 54–66.
3. Низина Т. А., Балыков А. С., Макарова Л. В. Применение моделей «состав - свойство» для исследования свойств модифицированных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2016. – № 12. – С. 15-21.
4. Балбалин А. В., Балыков А. С., Низина Т. А. Фрактальный анализ кривых деформирования композиционных строительных материалов при сжатии [Электронный ресурс] // Огарев-online. – 2015. – № 13. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/fraktalnyj-analiz-krivykh-deformirovaniya-kompozicionnykh-stroitelnykh-materialov-pri-szhatii>
5. Селяев В. П., Низина Т. А., Балыков А. С., Низин Д. Р., Балбалин А. В. Фрактальный анализ кривых деформирования дисперсно-армированных

- мелкозернистых бетонов при сжатии // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2016. – № 1. – С. 129–146.
6. Баженов Ю. М., Демьянова В. С., Калашников В. И. Модифицированные высококачественные бетоны. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
7. 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.
8. Каприелов С. С., Шейнфельд А. В., Кардумян Г. С. Новые модифицированные бетоны. – М.: Навруз, 2010. – 258 с.
9. Балыков А. С., Низина Т. А., Макарова Л. В. Критерии эффективности цементных бетонов и их применение для анализа составов высокопрочных композитов // Строительные материалы. – 2017. – № 6. – С. 69–75.
10. Низина Т. А., Балыков А. С., Макарова Л. В., Каштанова Е. А., Каштанов А. А. Высокая прочность как один из факторов повышения долговечности цементных бетонов // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной памяти заслуженного деятеля науки Российской Федерации, академика РААСН, доктора технических наук, профессора Соломатова Василия Ильича. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. – С. 84–89.
11. Фаликман В. Р. Новые эффективные высокофункциональные бетоны // Бетон и железобетон. – 2011. – № 2. – С. 78–84.
12. Калашников В. И. Расчет составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов // Строительные материалы. – 2008. – № 10. – С. 4–6.
13. Калашников В. И., Москвин Р. Н., Белякова Е. А., Белякова В. С., Петухов А. В. Высокодисперсные наполнители для порошково-активированных бетонов нового поколения // Системы. Методы. Технологии. – 2014. – № 2 (22). – С. 113–118.
14. Дейзе Т., Хорнунг О., Нельман М. Переход с технологии Микродур к технологии Нанодур. Применение стандартных цементов в практике бетонов со сверхвысокими эксплуатационными свойствами // Бетонный завод. – 2009. – № 3. – С. 4–11.
15. Калашников В. И., Макридин Н. И., Тараканов О. В., Архипов В. П. К терминологии самоуплотняющихся порошково-активированных бетонов и бетонных смесей нового поколения // Композиционные строительные материалы.

Теория и практика: сборник статей международной научно-технической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2016. – С. 8–13.

16. Суздальцев О. В. Долговечные архитектурно-декоративные порошково-активированные бетоны с использованием отходов камнедробления горных пород: дис. ... канд. техн. наук. – Пенза, 2015. – 237 с.