

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МИКРОКРЕМНЕЗЁМА

МИКРОКРЕМНЕЗЁМ

1. Основные понятия

В настоящее время можно считать установленным, что высокая активность микрокремнезёма (в дальнейшем МК), влияющая на процессы гидратации, структурообразования и, в конечном счете, структуру затвердевшего цементного камня и бетона, обусловлена наличием диоксида кремния аморфной модификации и характером ультрадисперсных частиц. Кремнезем в таком виде легко вступает в реакцию с гидроксидом кальция, высвобождаемой в процессе гидратации цемента, повышая тем самым количество гидратированных силикатов типа CSH в результате реакции: $SiO_2 + xCa(OH)_2 + yH_2O \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot (x+y)H_2O$ и соотношением CaO/SiO₂ от 0,9 до 1,3. МК так же может реагировать и с другими цементирующими фазами, ускоряя превращение эттридгита в моносulfат, а так же гидрогранат C₃A_sxH₆-2x. Как следствие, МК обладает способностью присоединять другие ионы, особенно щелочи, что имеет существенное значение в связи с применением МК для уменьшения расширения, вызванного реакциями между щелочами и заполнителем. В случае добавки МК в количестве 10-20% заметный процесс восстановления гидроксидов кальция начинается через 3 дня, а при добавке 30% - уже через один день и протекает весьма интенсивно вплоть до 28-го дня твердения. Это означает, что в этот период пуццолановая реакция является наиболее интенсивной. Тем не менее, следует подчеркнуть, что с учетом необходимости защиты арматуры содержание МК в бетонах не должно превышать 10%. Известно, что прочность переходной зоны между цементным раствором и крупным заполнителем меньше прочности самого раствора. Эта зона содержит больше пустых пространств, образующихся вследствие скопления свободной воды около зерен заполнителя, а также сложностей, связанных с более плотной упаковкой частиц у его поверхности. В этом пространстве скапливается больше частиц портландита. В случае отсутствия добавки МК образуются крупные кристаллы Ca(OH)₂, ориентированные параллельно поверхности заполнителя или арматуры. Кристаллы портландита обладают меньшей прочностью, чем гидратированные силикаты кальция CSH. Именно поэтому переходная зона и является самым слабым звеном в обычном бетоне. Добавка МК даже в количестве 2-5% приводит к уплотнению структуры переходной зоны за счет заполнения свободных пространств. Поэтому уменьшается как величина кристаллов портландита, так и степень их

ориентации относительно зерен заполнителя, что обуславливает упрочнение этой слабой зоны бетона. В результате происходит восстановление самопроизвольно отдаваемой воды, снижается пористость переходной зоны и повышается сцепление теста с заполнителем и арматурой. Пуццолановые реакции, как фактор химического воздействия, вызывают дальнейшее повышение прочности и долговечности бетона. Считается, что в течение первых 7 дней твердения воздействие КП на свойства бетона имеет в основном физический характер, а позднее - как физический, так и химический. В результате физического и химического воздействия происходит благоприятное изменение микроструктуры теста, связанное со значительным уменьшением пористости в зоне капиллярных пор. Изменение структуры пор в бетоне рассматривается многими исследователями как главный фактор влияния МК на механические свойства и прочность бетона. Эти изменения находят свое отражение в снижении проницаемости бетона, а также в уменьшении коэффициентов диффузии ионов хлора. В свою очередь, снижение водопроницаемости способствует повышению стойкости бетона к воздействиям агрессивных сред. В случае добавки 15% кремнеземной пыли, на каждое зерно цемента в бетонной смеси приходится свыше 2 млн частичек пыли, что и объясняет их существенное влияние на свойства бетона. Взаимодействие частиц МК с продуктами гидратации цемента начинается на ранних стадиях твердения бетона и заканчивается в 28-ми суточном возрасте. При автоклавной обработке введение в состав смеси ультрадисперсного МК в количестве 10% кремнеземного компонента приводят к изменению фазового состава цементного камня, увеличению на 30-40% количества кристаллов низко основных гидросиликатов и соответственно контактов между ними в единице объема материала. Процесс образования хорошо закристаллизованной структуры завершается формированием тоберморорита, а сам материал характеризуется высокой прочностью и низкой теплопроводностью. Полученные данные о влиянии МК на свойства цементного теста, бетонной смеси и батона показали реальную возможность экономии цемента до 40% при сохранении прочностных характеристик. А сохранение соотношений: цемент/МК (100/5-10-15%) позволяет получать 12% прирост прочности придавая смеси подвижность за счет дополнительного введения суперпластификатора.

2. Технические характеристики

Химический состав

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	S
90-92%	0,68%	0,69%	0,85%	1,01%	0,61%	1,23%	0,98%	0,26%

Физические свойства

Размер частиц < 1мкм

Плотность

(неуплотненный) от 130 до 350 кг/м³

(уплотненный) от 480 до 720 кг/м³

(суспензия) от 1320 до 1440 кг/м³

площадь поверхности от 20 м²/кг

3. Влияние добавки микрокремнезёма на характеристики изделий из бетона



Пластические свойства

Опыт показал, что правильно составленная бетонная смесь, содержащая менее 300 кг/м³ обычного портландцемента и менее 10% микрокремнезема, практически не отличается по водопотребности для эквивалентной номинальной осадки конуса по сравнению с обычными смесями с тем же общим содержанием вяжущих. Даже в таких небольших дозах микрокремнезем обеспечивает отличительные "кваситиксотропные" свойства смеси. На первый взгляд свежеприготовленная бетонная смесь кажется более жесткой, чем показывают результаты теста осадки конуса, однако, ее намного легче подавать насосом, укладывать и отделывать. Наблюдалось также аномальное поведение смеси, такое как повышение удобообрабатываемости после длительного перемешивания или прохождения через бетононасос. Жирные смеси с более высоким содержанием микрокремнезема и/или цемента могут стать вязкими и требовать больше усилий для укладки и уплотнения, в таком случае рекомендуется использовать пластификаторы. Рассеявшись, мельчайшие частицы микрокремнезема уплотняют и стабилизируют смесь и существенно снижают выступание воды и расслоение. В жирных смесях это может привести к образованию трещин при пластической усадке, поскольку вода, испаряющаяся с поверхности, не заменяется выступающей водой. В жаркую или ветреную погоду необходимо уделять особое внимание защите и выдерживанию бетона.

Наращение прочности

Как и все пуццолановые материалы, микрокремнезем вступает в реакцию с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, освобождаемой при гидратации портландцемента для образования вяжущих соединений. Очень высокая чистота и мелкость микрокремнезема способствует более эффективной и быстрой реакции. При надлежащем рассеивании тысячи реактивных сферических микрочастиц окружают каждое зерно цемента, уплотняя цементный раствор, заполняя пустоты прочными продуктами гидратации и улучшая сцепление с заполнителями. Степень пуццолановой активности зависит от

содержания реактивного кремнезема, но на практике между двумя видами материала с высоким содержанием кремнезема существует довольно незначительное различие.

Микрокремнезем может обеспечить прочность на сжатие, намного превышающую прочность обычных бетонов, и здесь ограничивающим фактором является только прочность заполнителя. При использовании природных заполнителей достигается прочность свыше 150 кг/см², а при использовании специальных высокопрочных заполнителей можно достичь прочности 300 кг/см².

Темпы нарастания прочности обычного бетона с содержанием микрокремнезема слегка отличается по сравнению с современными бетонами на обычном портландцементе. Обычно через 7 дней он приобретает только 55-65% от 28-дневной прочности при выдерживании при температуре 20 гр. С. Основная пуццолановая активность, по-видимому, протекает между 7 и 20 днями. Микрокремнезем зачастую используется в сочетании с летучей золой и гранулированным доменным шлаком для достижения более приемлемых темпов нарастания прочности.

Опыт других стран, недавно получивший подтверждение в Великобритании, показал, что 1 кг микрокремнезема может обеспечивать такую же прочность, как 3-5 кг обычного портландцемента, в смесях одинаковой удобообрабатываемости при умеренном содержании микрокремнезема и цемента в обеих смесях. На эту вяжущую эффективность оказывает влияние содержание обоих материалов. В Норвегии средняя дозировка микрокремнезема для смесей обычной прочности составляет 8%.

При добавлении микрокремнезема в количестве до 30% в сочетании с суперпластификаторами можно получить смеси с отношением вода/вяжущие ниже 0,3. Такие бетоны могут достигать очень высокой ранней прочности и они нашли широкое применение там, где осуществляется выдерживание во влажном режиме.

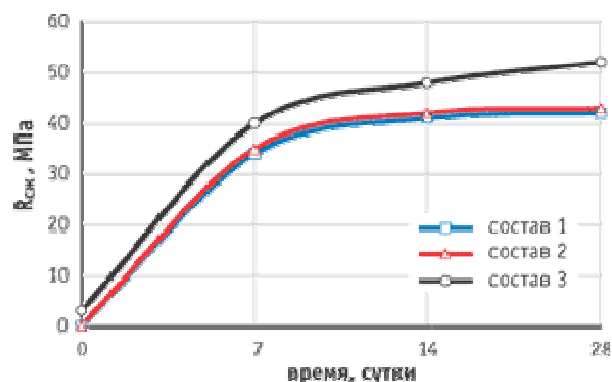


Рис. 2

Влияние температуры твердения на кинетику изменения прочности бетона

состав 1 – контрольный состав бетона; $t = +18-20\text{ }^{\circ}\text{C}$;

состав 2 – контрольный состав бетона с добавкой микрокремнезема + С-3; $t = +5\text{ }^{\circ}\text{C}$;

состав 3 – бетон с комплексной добавкой микрокремнезема +С-3 + сульфоалюминат Са;

t = +5 °C

Известно, что пуццолан более чувствителен к изменениям температуры, нежели портландцемент, и микрокремнезем - не исключение. При низких температурах пуццолановая реакция замедляется, а при высоких - ускоряется, причем в обоих случаях значительно по сравнению с портландцементом. Ни о каких существенных неблагоприятных эффектах на время схватывания обычных бетонов с содержанием микрокремнезема неизвестно.

По количеству теплоты, выделяемой при гидратации в составах с микрокремнеземом тепловыделение в целом будет меньше, поскольку общее содержание вяжущих материалов значительно снижено.

Трещиностойкость

МК обеспечивает трещиностойкость бетона по показателю $K_{тр} = K_{изг} / P_{1сж}$. Эти данные представлены в табл. и на рис.3.



Таблица 1.

Влияние добавки МК на трещиностойкость мелкозернистого бетона состава 1:2. Возраст 28 суток				
П/п	Количество добавки МК, % Ц	Прочность, МПа	Коэффициент трещиностойкости,	
			Изгиб	Сжатие
	0	6,8	38,9	0,175
	5	6,5	39,4	0,165
	10	7,6	42,7	0,178
	15	11,5	58,0	0,21
	15)	18,4	89,0	0,21

Примечание: возраст бетона 90 суток, при нормально-влажностном твердении.

Из этих данных следует:

1. Введение добавки МК в количестве 15% Ц повышает трещиностойкость бетона в 28 суток в 1,5 раза
2. С увеличением срока твердения бетона до 90 суток показатель трещиностойкости не изменяется, хотя прочность при изгибе и сжатии существенно увеличивается (см. табл.).

Щелочность

Микрокремнезем оказывает существенное влияние на щелочность воды в порах цементного геля. Пуццолановая реакция, по-видимому, приводит к образованию геля с высоким содержанием кремнезема, связывающего щелочные металлы, и возможно, с высоким содержанием связанной воды. Уровень водородного показателя рН воды в порах бетона на обычном портландцементе равен 14. При

добавлении даже умеренного количества микрокремнезема он очень быстро снижается до 13. При добавлении свыше 15% микрокремнезем в конечном счете забирает из воды в порах практически все ионы щелочных металлов, понижая уровень pH до 12,5. При добавлении около 25% микрокремнезем нейтрализует всю свободную известь, освобожденную силикатами портландцемента. При этом общий уровень pH бетона едва ли снижается до того, что это оказывает неблагоприятное воздействие на инертность арматуры.

Проницаемость

Эффект заполнения пор, создаваемый пуццолановыми сферическими микрочастицами, способствует значительному уменьшению капиллярной пористости и проницаемости бетона. Фактически непроницаемый бетон можно получить при умеренном содержании микрокремнезема и сравнительно низком содержании обычного портландцемента. Поскольку микрокремнезем оказывает большее влияние на проницаемость, чем на прочность, бетон с содержанием микрокремнезема всегда будет гораздо менее проницаемым, чем бетон эквивалентной прочности на обычном портландцементе.

Защита арматуры

Пониженная щелочность бетона с содержанием микрокремнезема должна ослаблять его устойчивость к карбонизации и хлоридам. Исследования бетонных конструкций в возрасте до 12 лет показали, что высококачественные бетоны с содержанием микрокремнезема обладают не меньшей устойчивостью к карбонизации, чем бетоны такой же прочности на обычном портландцементе, и гораздо лучше предотвращают проникновение хлоридов из морской воды.

Морозостойкость

Низкая проницаемость и повышенная плотность цементного камня обеспечивает прекрасную морозостойкость бетона с микрокремнеземом. Не существует несовместимости микрокремнезема с воздуховолекающими добавками, стабильная реологическая структура пластичного бетона с микрокремнеземом уменьшает потерю вовлеченного воздуха при транспортировке и вибрировании.

Химическое воздействие

Известно, что низкая проницаемость и низкое содержание свободной извести повышает устойчивость бетона к воздействию агрессивных химических веществ. Бетон с содержанием микрокремнезема обладает этими качествами и проявляет прекрасную устойчивость к воздействию целого ряда веществ. Долгосрочные испытания показали, что по своей потенциальной устойчивости к сульфатам он равен сульфатостойкому портландцементу.

4. Использование микрокремнезема в пенобетоне

С целью определения влияния микрокремнезема на прочность неавтоклавного ячеистого бетона изготавливались образцы пенобетона на цементном вяжущем. В качестве заполнителя использовалась смесь золы-уноса и микрокремнезема. Количество заполнителя в пенобетоне составляло 30%. Из литературных данных известно, что добавление микрокремнезема в количестве,

превышающем 10% от массы заполнителя, приводит к уменьшению подвижности смеси и усложнению ее формования. Поэтому в ходе экспериментов содержание микрокремнезема в заполнителе составляло от 0 до 15%. Соответственно, массовое соотношение микрокремнезем : зола изменялось в диапазоне 0÷0,18. Результаты приведены в таблице 2.

**Влияние содержания микрокремнезема в заполнителе
на прочность пенобетона**

Состав заполнителя			Прочность пенобетона, МПа
Микрокремнезем, % _{масс}	Золы-уноса, % _{масс}	Массовое соотношение микрокремнезем:зола	
0	100	0	4,05
5	95	0,05	4,2
10	90	0,11	4,8
15	85	0,18	4,95

Наибольшую прочность имеют образцы с массовым соотношением микрокремнезем : зола 0,18. Однако при таком и более высоком содержании микрокремнезема ухудшается удобоукладываемость и увеличивается водопотребность смеси. Таким образом, экспериментально установлено, что оптимальное массовое соотношение микрокремнезем : зола, при котором прочность пенобетона увеличивается на 18-22% без повышения водопотребности смеси, составляет 0,11.

Использование микрокремнезема в суперлёгком пенобетоне

В условиях гидратации смеси микрокремнезем легко вступает в реакцию с минералами цемента, образуя коагуляционно - кристаллизационную массу межпоровые перегородки легковесного пенобетона. Турбулентный смеситель имеет высокую скорость оборотов перемешивающего вала, что позволяет осуществлять процессы флокуляции и коагуляции сырьевой смеси. В воду затворения вводят пенообразователь в виде анионоактивных поверхностно-активных веществ. В процессе перемешивания и вспенивания в коллоидную смесь вводят полимерное или базальтовое фиброволокно. Основными составляющими полученного материала являются воздушные сферы, образованные пенообразователем, а также сферы контракционной и капиллярной природы. Вторые образованы благодаря гидролизу и гидратации вяжущего портландцемента, микрокремнезема и дисперсного волокна и составляют 16-18% общей пористости цементного камня, а сферы, образованные пенообразователем, составляют 56-78% от объема пенобетона.

В результате общее содержание воздуха теплоизоляционного пенобетона составляет%. Пространство между сферами является структурой межпоровых перегородок. Межпоровые перегородки создают несущий скелет пенобетона. Доля перегородок в скелете пенобетона составляет 22-44% общего объема пенобетонного камня. В этот объем включается цемент, доля которого равна 20-30% объема,

микрокремнезем, доля которого составляет 7- 10% общего объема, микрокремнезем является структурообразующим элементом, обеспечивающим упрочнение структуры ее предварительную флокуляцию. Остальная доля пенобетонного камня - это фиброволокно, выполняющее функцию дисперсной арматуры. Все эти компоненты обеспечивают получение сверхлегкого пенобетона.

Как отмечалось выше, основным недостатком пенобетона является его высокая влажностная усадка. Противоусадочные добавки создают расширяющиеся и напрягающие цементы в сочетании с микрокремнеземом и жидким стеклом. Гидролизированный микрокремнезем является типичным представителем слабой кремневой кислоты, в то время как жидкое стекло является щелочью. С одной стороны перечисленные компоненты являются типичной противоусадочной добавкой, с другой стороны контакт волокон с жидким стеклом упрочняет пересечения волокон, делает устойчивой систему в целом и придает сырьевой смеси свойства суперлегкого и прочного пенобетона.