

БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ЦЕМЕНТИ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ ОПОРЯДЖУВАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

© Котів Р., Кропивницька Т., Саницький М., 2012

Встановлені принципи композиційної побудови малоенергомістких багатокомпонентних цементів для будівельних опоряджувальних розчинів, що передбачає синергічне поєднання наповнювачів, активних мінеральних добавок пуцоланічної дії та поліфункціональних модифікаторів. Проведено оптимізацію складів багатокомпонентних цементів і встановлено взаємозв'язок фазового складу, мікроструктури та міцності цементної матриці.

Ключові слова: багатокомпонентний цемент, активні мінеральні добавки, модифікатор, опоряджувальний будівельний розчин.

Established principles of composite construction of low energy-intensive multicomponent cements for finishing mortars that provide synergistic combination of fillers, active mineral additives of pozzolanic action and polyfunctional modifiers. Carried out optimization of multicomponent cements compositions and established the relationship between the phase composition, microstructure and strength of the cement matrix.

Key words: multicomponent cement, active mineral additives, modifier, finishing mortar.

Вступ. Сучасне будівництво потребує розширення сировинної бази в'язучих матеріалів підвищеної якості для будівельних опоряджувальних розчинів. Під час опорядження зовнішніх та внутрішніх поверхонь будівель переважно використовують опоряджувальні розчини на основі портландцементів загальнобудівельного призначення. Проте опоряджувальні розчини на основі звичайних портландцементів характеризуються недостатньою архітектурною виразністю [1, 2]. Для надання поверхні фасадів будівель декоративних властивостей використовуються опоряджувальні розчини на основі білого та кольорового портландцементів. Саме вони відповідають сучасним вимогам щодо забезпечення комфортності житла. Потенціал їх використання значний, проте через вищу вартість сьогодні він обмежений. З метою зниження собівартості білого цементу, через зменшення вмісту його клінкерної складової із забезпеченням необхідних експлуатаційних властивостей розроблено багатокомпонентні високонаповнені цементні системи, які одержані змішуванням білого портландцементу, активних мінеральних добавок, наповнювачів та модифікаторів. Основними вимогами, які висуваються під час розробки багатокомпонентних цементів для будівельних розчинів (БЦБР), є не лише потенціал формування міцності цементного каменю та довговічності штукатурок на його основі, але й декоративні властивості [3].

Постановка проблеми. Створення багатокомпонентних низькомарочних цементів для опоряджувальних розчинів досягається шляхом їх наповнення органо-мінеральними добавками та модифікування суперпластифікаторами. Тому актуальними є дослідження, спрямовані на вивчення сумісного впливу активних мінеральних добавок, наповнювачів та модифікаторів на процеси гідратації та структуроутворення цементних систем, а також на розробку багатокомпонентних цементів для будівельних опоряджувальних розчинів з покращеними фізико-механічними властивостями.

Аналіз останніх джерел і публікацій. В останні десятиріччя на ринку будівельних матеріалів широкого використання набувають готові для застосування опоряджувальні розчинові суміші. Такі розчини можна представити як гетерогенні матеріали, що складаються з цементної матриці та

дрібного заповнювача. Підвищена легковкладальність розчинових сумішей та необхідна міцність будівельних розчинів досягається правильним вибором співвідношення між їх складовими за належного зернового складу дрібного заповнювача. Для формування властивостей опоряджувальних розчинів важливе значення має мезоструктура. Як зазначає Ю.М. Баженов [4], більшість будівельних розчинів характеризуються дрібнопористою структурою з частковим заповненням порожнин між зернами заповнювача (тип III), що дає змогу отримати широку номенклатуру розчинів за мінімальних витрат цементу та з високим вмістом повітряної фази. Проте для одержання опоряджувальних розчинів із покращеними властивостями використовується II тип структури зі щільним розміщенням зерен та заповненням пор між частинками в'язучого.

Формування щільнішої структури опоряджувального розчину досягається шляхом застосування багатокомпонентних цементів для будівельних розчинів (ДСТУ Б В.2.7-124-2004). Тверднення таких цементів слід розглядати в аспекті комплексної взаємодії усіх його складових, а саме: клінкеру, карбонатного наповнювача, активних мінеральних добавок та гіпсу. У присутності тонкодисперсного вапняку (CaCO_3) зростає фактичне водоцементне відношення в системі, відбувається відведення продуктів розчинення з зони реакції до поверхні частинок мікронаповнювача. Завдяки своїй дисперсності, вапняк заповнює простір між зернами клінкеру та покращує взаємодію між ними, хімічно реагуючи з алюмінатною та алюмоферитною фазами з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію, і тим самим конкурує з гіпсом [5, 6].

У виробництві в'язучих матеріалів широко використовуються мінеральні добавки пуцоланової дії, а саме: природні (цеоліт) та штучні (метаколін, мікрокремнезем) пуцолани. Під час замішування цементу з водою пуцоланові добавки взаємодіють з Ca(OH)_2 з утворенням гідросилікатів кальцію типу C-S-H(I). Здатність метаколіну активно зв'язувати SO_3 забезпечує умови інтенсивного синтезу еtringіту та формування гідросульфалюмінатних фаз з утворенням каменю дрібнокристалічної структури. Дрібнодисперсний мікрокремнезем у цементному камені підвищує ефективність та швидкість реакції за рахунок реакційноздатних сферичних частинок, ущільнює цементний розчин, заповнює порожнечі міцними зростками продуктів гідратації та покращує зчеплення з заповнювачем. Хімічна спорідненість і подібності параметрів кристалічної ґратки мікронаповнювача та продуктів гідратації цементу дають змогу одержати багатокомпонентні цементні системи з поліфункціональними властивостями [6, 7].

Мета роботи – розробити та дослідити багатокомпонентні цементні системи для опоряджувальних будівельних розчинів, що містять органо-мінеральні добавки поліфункціональної дії та наповнювачі з оптимальною гранулометриєю, а також оптимізація їх складів та дослідження фізико-механічних властивостей.

Методи досліджень і матеріали. У роботі для досліджень використано білий портландцемент БПЦ І-500 з питомою поверхнею $S_{\text{пит}}=460 \text{ м}^2/\text{кг}$, мінеральні добавки – цеоліт, метаколін, мікрокремнезем, а також карбонатний мікронаповнювач – мармурове борошно. Цеоліти належать до алюмосилікатної групи, що містять як основний компонент мінерал клиноптилоліт (60–82 мас.%), а також кварц (10–20 мас.%) та слюди і польовий шпат (5–20 мас.%). Метаколін ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) являє собою хімічну фазу, що утворюється під час термічного оброблення каоліну ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Основним компонентом мікрокремнезему є діоксид кремнію (SiO_2) аморфної модифікації. Як добавку-модифікатор використовували суперпластифікатори сульфонафтальні-формальдегідного типу.

Фізико-хімічні дослідження проводились методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-5 при CuK_α випромінюванні методом порошків. Дослідження морфології поверхні свіжих сколів зразків цементного каменю проводили з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР.

Результати досліджень. Вирішальний вплив на кінетику тверднення та міцність багатокомпонентних цементних систем має вигляд і природа мінеральних добавок та наповнювачів

[8, 9]. За переходу до цементів з підвищеним вмістом активних мінеральних добавок спостерігається закономірне сповільнення процесів раннього структуроутворення і зниження міцності. Як бачимо з табл. 1, під час введення мінеральних добавок, мікрокремнезему та вапнякового борошна водопотреба цементу зростає на 11 % порівняно з цементом, що містить у своєму складі цеоліт. При цьому активність багатокомпонентного цементу підвищується та досягається марка за міцністю М200 (табл. 1).

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості багатокомпонентних цементів (Ц:П=1:3)

Мінеральна добавка	S _{пит.} , м ² /кг	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на згин / стиск МПа, у віці, діб		
				2	7	28
Б/д	460	0,39	108	1,9/28,1	2,3/31,2	2,0/47,0
Цеоліт	780	0,45	109	0,6/3,5	1,0/12,5	1,8/17,6
Цеоліт + мікрокремнезем	840	0,52	106	0,9/6,0	1,3/14,7	2,3/21,5
Мікрокремнезем + вапнякове борошно	820	0,50	106	0,8/7,0	1,7/16,5	2,2/22,8

Для встановлення оптимального співвідношення органо-мінеральних добавок та одержання необхідної міцності багатокомпонентних цементів для опоряджувальних будівельних розчинів проведено математичне планування експерименту методом ортогонального центрально-композиційного планування (Ц:П=1:3; РК=106-115 мм). Як змінні чинники вибрана кількість активної мінеральної добавки (X₁) та модифікатора (X₂) у багатокомпонентному в'язучому. У результаті обробки планів та відповідних їм експериментальних даних за методом найменших квадратів одержано рівняння регресії границі міцності на стиск (Y_{Rc7}; Y_{Rc28}) та побудовано ізопараметричні діаграми, що адекватно описують залежність показників (рис. 1). Графічна інтерпретація даних свідчить, що оптимальний вміст активної мінеральної добавки та модифікатора у багатокомпонентному цементі становить відповідно 25 та 10 мас.%. При цьому через 28 діб тверднення досягається границя міцності на стиск – 36,9 МПа:

$$Y_{Rc7} = 30,27 + 3,04X_1 + 0,40X_2 - 3,14X_{12} + 1,08X_{22} + 0,62X_1X_2;$$

$$Y_{Rc28} = 34,311 + 3,050X_1 + 2,661X_2 + 0,083X_{12} - 0,267X_{22} + 0,425X_1X_2.$$

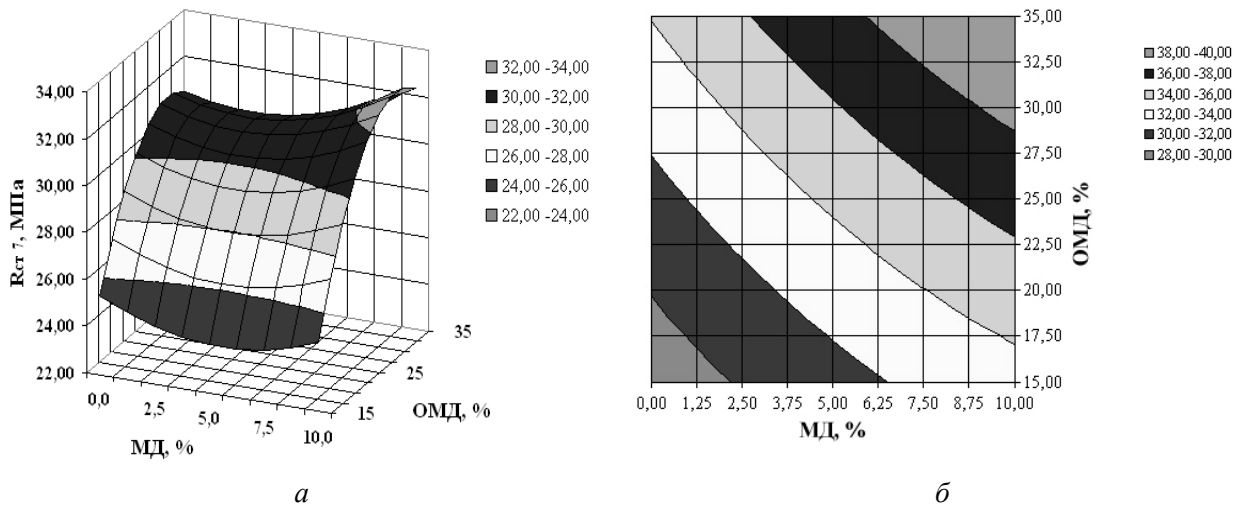


Рис. 1. Ізопараметрична діаграма (а) та ізолінії (б) зміни границі міцності на стиск багатокомпонентного цементу

Як бачимо з табл. 2, багатокомпонентні цементи для будівельних розчинів, які містять у своєму складі підвищений вміст активних мінеральних добавок та наповнювачів, відповідають цементам типу БЦБР 300, БЦБР 350. Показник водовідділення багатокомпонентного цементу БЦБР 350 становить 29,0 % за об'ємом, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-124-2004.

**Фізико-механічні властивості багатокомпонентних цементів
для опоряджувальних будівельних розчинів (ДСТУ Б В.2.7-124-2004)**

Тип цементу	$S_{пн}$, М ² /КГ	A_{008} , мас. %	НГЦТ, %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб		
				поч.	кін.	2	7	28
БЦБР 300	840	0,6	34	3-40	4-50	6,2	23,0	30,1
БЦБР 350	850	0,5	34	3-30	4-50	7,2	32,9	36,9

Встановлено закономірності впливу активних мінеральних добавок та модифікаторів на процеси раннього структуроутворення, фазовий склад, мікроструктуру й міцність цементної матриці будівельних опоряджувальних розчинів. Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 2), на дифрактограмах негідратованого багатокомпонентного цементу БЦБР 350 фіксуються лінії алітової та белітової фаз ($d/n=0,277$; $0,260$; $0,218$ нм), мінералів кальциту ($d/n=0,302$; $0,249$ нм) та двоводного гіпсу ($d/n=0,756$; $0,427$ нм). За гідратації цементу через 1, 7 та 28 діб тверднення на дифрактограмах фіксуються лінії гідратних фаз: кальцію гідроксиду ($d/n=0,263$; $0,493$ нм) та еtringіту ($d/n=0,973$; $0,561$ нм).

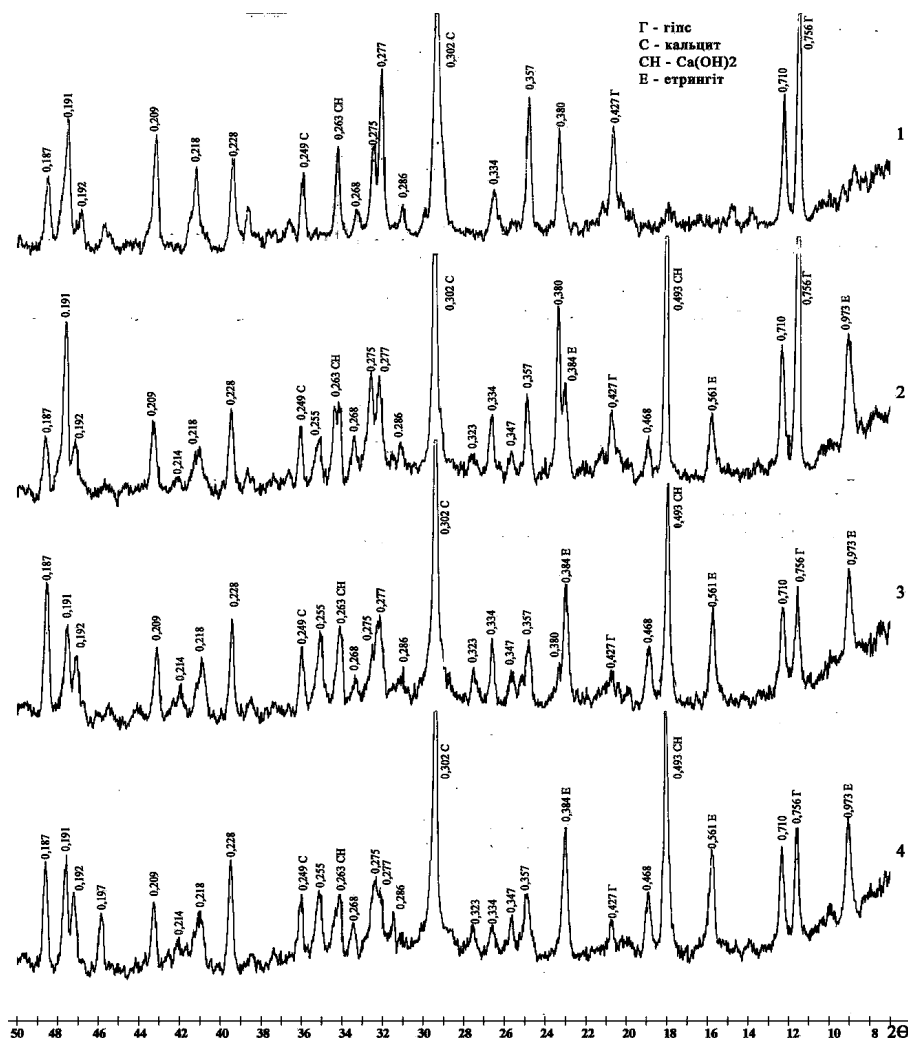


Рис. 2. Дифрактограми каменю на основі багатокомпонентного цементу БЦБР 350:
1 – негідратований; 2 – 4 – гідратований відповідно 1 добу; 7 та 28 діб

Процес формування структури багатокомпонентного цементного каменю проходить внаслідок розчинення клінкерних мінералів, кристалізації новоутворень, що відбуваються на границі розділу фаз [10]. Згідно з даними електронної мікроскопії (рис. 3, а, в), для багатокомпонентного цементного каменю на основі БЦБР 350, характерна щільна структура гідратованої твердої фази, що утворена кристалічними зростками гексагональних кристалів портландиту, AF_m -фазами та кальциту, які армують масу гелю фази С-S-H та виступають компенсаторами усадження цементного каменю. Згідно з даними мікросондового рентгеноспектрального аналізу, відносний вміст елементів у міжпоровому просторі в зразку цементного каменю відповідає еtringіту (рис. 3.10, б, г). За достатньо високої концентрації іонів кальцію в рідкій фазі цементного каменю у міжпоровому просторі відбувається кристалізація еtringіту топохімічним способом у вигляді дрібних голкоподібних кристалів, що сприяють синтезу міцності цементної матриці за рахунок її ущільнення [11, 12].

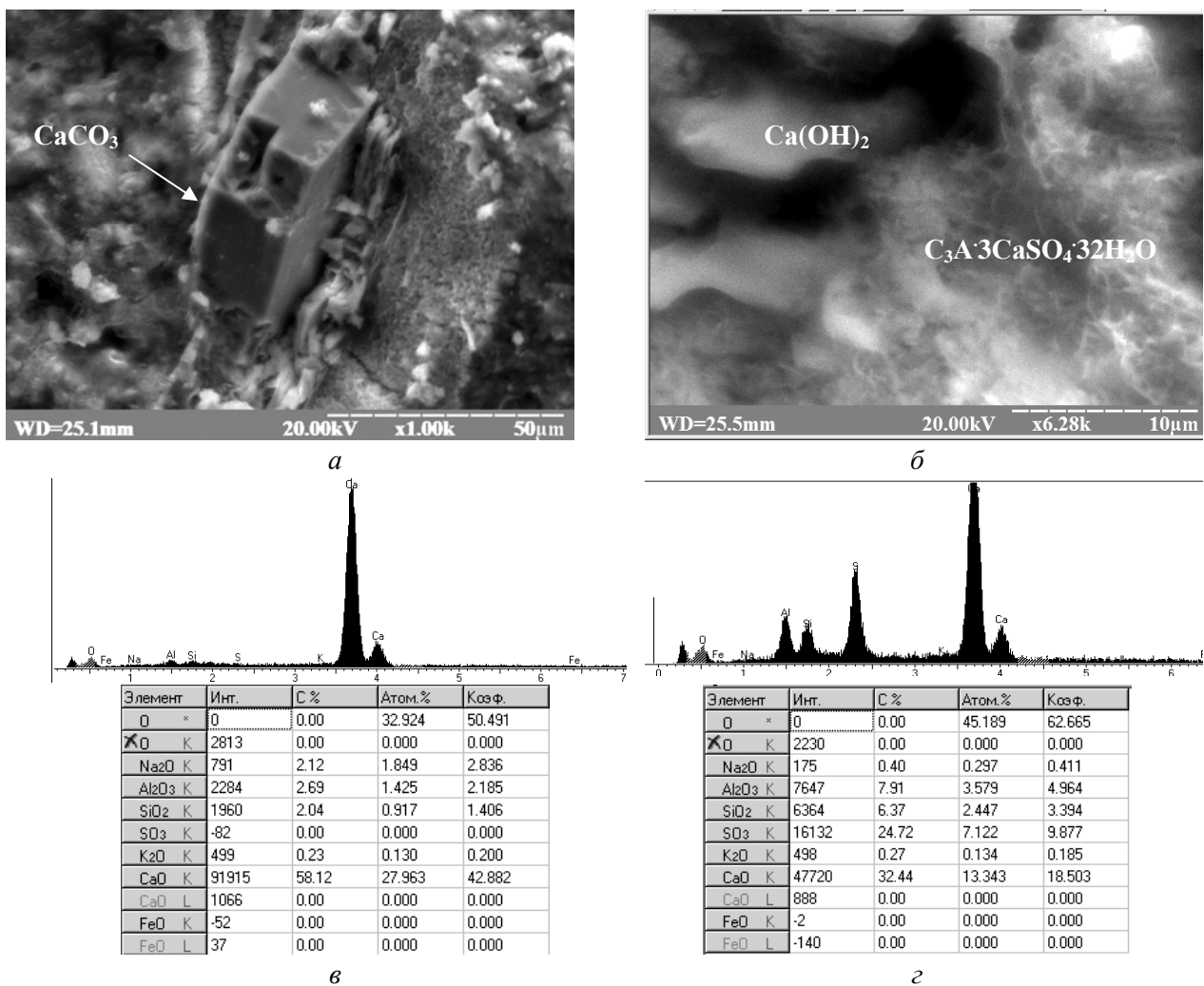


Рис. 3. Мікроструктура (а, б) та спектри рентгенівського характеристичного випромінювання (в, г) з поверхні сколу багатокомпонентного цементного каменю БЦБР 350: а, в – кристал кальциту; б, г – дрібнодисперсні кристали еtringіту у міжпоровому просторі

Тверднення модифікованих багатокомпонентних цементів для будівельних розчинів відбувається у результаті сумісного впливу процесів гідратації клінкерних мінералів і реакцій хімічної взаємодії гідратних новоутворень з активними мінеральними добавками у неклінкерній частині з утворенням топохімічного еtringіту. Тонкодисперсні карбонатні частинки внаслідок ефекту “дрібних порошоків” і хімічної взаємодії з продуктами гідратації алюмовмісних фаз з утворенням структурно-активних гексагональних AF_m -фаз сприяють синтезу міцності цементного каменю [6].

Висновок. Раціональний підбір активних мінеральних компонентів та наповнювачів з одночасним модифікуванням поверхнево-активними речовинами дає можливість одержати багатокомпонентні низькомарочні цементи для опоряджувальних розчинів типу БЦБР 300; 350 ДСТУ Б В.2.7-124-2004, використання яких дає змогу без погіршення фізико-механічних характеристик опоряджувальних розчинів зекономити до 60–70 % портландцементного клінкеру, що істотно знижує собівартість в'язучого. Раннє структуроутворення модифікованих багатокомпонентних цементів визначається особливостями утворення AF_t - і AF_m -фаз, у той самий час кінетика набору міцності зумовлена гідратацією алітової фази та реакціями у неклінкерній частині в'язучого. Введення органо-мінеральних добавок дає можливість компенсувати недобір міцності багатокомпонентного цементу, викликаний зменшенням у ньому частки клінкерної складової, а також досягти якнайповнішої реалізації потенційних в'язучих властивостей композиційної системи, покращити фізико-механічні властивості та довговічність тиньків на його основі.

1. Рунова Р.Ф. *Технологія модифікованих будівельних розчинів* / Р.Ф. Рунова, Ю.Л. Новосовський. – К.: КНУБіА, 2007. – 256 с. 2. Гоц В.І. *Бетони і будівельні розчини* – К.: ТОВ УВПК “ЕксОб”, 2003. – 468 с. 3. Popczyk J. Siczkowski J. *Warunki techniczne wykonania i odbioru robot budowlanych*, Warszawa, 2011. – Czesc B. – 37 s. 4. Баженов Ю.М. *Технология бетона*. – М.: Изд-во АВС, 2003. – 500 с. 5. *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonow nowej generacji* / Z. Giergiczny, J. Malolepszy, J. Szwabowski, J. Sliwinski // *Gorazdze cement*. – Opole, 2002. – 191 s. 6. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.Є. *Модифіковані композиційні цементи: навч. посіб.* – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с. 7. *Метакаолин в будівельних розчинах і бетонах* / Дворкін Л.Й., Лушнікова Н.В., Рунова Р.Ф., Троян В.В. – К.: КНУБіА, 2007. – 216 с. 8. Энтин З.Б., Юдович Б.Є. *Многокомпонентные цементы* / II Международное совещание по химии и технологии цемента. – М.: П-Центр, 2000. – Том 1. – С. 94 – 109. 9. Кропивницька Т.П. *Модифіковані малоенергомісні цементи для будівельних розчинів* / Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2009. – № 644. – С. 237–243. 10. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. *Микроскопія матеріалів цементного виробництва*. – М.: МИКХіС, 2007. – 304 с. 11. Штарк Й., Бернд В. *Цемент и известь* / пер. с нем. А. Тулаганова; под ред. П. Кривенко. – К.: Оранта, 2008. – 480 с. 12. *Cement. Metody badan. Wybrane kierunki stosowania* / A. Bobrovski, M. Gawlicki, A. Lagosz, W. Nocun-Wczelik // Krakow: AGH, 2010. – 265 s.