

Т.П. Кропивницька

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра автомобільних шляхів

МОДИФІКОВАНІ МАЛОЕНЕРГОМІСНІ ЦЕМЕНТИ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

© Кропивницька Т.П., 2009

Показано вплив мінеральних добавок в поєднанні з хімічними модифікаторами на фізико-хімічні та фізико-механічні властивості малоенергомісних цементів та будівельних розчинів на їх основі. Наведено результати досліджень малоенергомісних цементів та будівельних розчинів на їх основі.

Influence of mineral additives in combination with chemical modifiers on physico-chemical and physico-mechanical properties of low energy cements and mortars on their basis is shown. The results of researches of low energy cements and mortars on their basis are represented.

Постановка проблеми. Сучасні технології будівництва вимагають застосування рухомих розчинових сумішей з часом використання близько 2–3 год. У зв'язку з цим бетонні заводи підвищують пластичність сумішей за рахунок збільшення витрати портландцементу та води, що негативно впливає на будівельно-технічні властивості затверділого будівельного розчину. Традиційні розчинові суміші з заданою рухомістю протягом часу, більшого, ніж годину, стають фактично непридатними для використання [1]. Тому усе більше досліджень спрямовано на розроблення спеціальних модифікованих малоенергомісних цементів для будівельних розчинів нової генерації, які характеризуються підвищеною довговічністю за заданої міцності. Отримання таких розчинів неможливе без використання повітрязахоплювальних модифікаторів нового покоління, які покращують технологічні властивості розчинових сумішей та експлуатаційні властивості будівельних розчинів.

Узагальнення результатів досліджень в області технології в'язучих речовин свідчить про те, що створення таких багатокомпонентних цементів для будівельних розчинів досягається шляхом їх модифікування повітрязахоплювальними добавками нового покоління, що містять поверхнево-активні речовини (ПАР) та забезпечують стале повітрязахоплення. Тому актуальними є дослідження, спрямовані на вивчення сумісного впливу мінеральних добавок гідравлічної і пуцоланічної природи активності та повітрязахоплювальних добавок нового покоління на процеси гідратації і тверднення цементних систем, а також на розроблення модифікованих малоенергомісних цементів та будівельних розчинів на їх основі з поліпшеними технологічними та експлуатаційними властивостями.

Аналіз досліджень і публікацій. Розроблення малоенергомісних багатокомпонентних цементів для будівельних розчинів є одним із пріоритетних напрямків у будівництві. Для виготовлення таких в'язучих матеріалів значний практичний інтерес являє собою використання добавки з прихованими гідравлічними властивостями – доменного гранульованого шлаку, мікронаповнювача – вапняку та найпоширенішої штучної мінеральної добавки пуцоланічної природи активності – золи виносу, яка з кожним роком накопичується у великих кількостях на теплових електростанціях [2, 3]. Тому під час розроблення малоенергомісних цементів, які характеризуються підвищеною довговічністю за заданої міцності пуцоланові та інші промислові вторинні матеріали розглядалися як життєво важливі компоненти.

Відомо [4, 5], що активна структуроутворювальна роль тонкодисперсних карбонатних частинок у цементному камені, що формується, насамперед визначається хімічною взаємодією кальцію карбонатів з продуктами гідратації алюмомісних фаз клінкеру, що проявляється в утворенні структурно активних гексагональних AF_m -фаз і в так званому ефекті “дрібних порошків” та супроводжується сприятливими змінами морфології і стабільності кристалогідратів, що утворюються. Введення карбонатної мінеральної добавки до портландцементів дає змогу регулювати їх активність зміною кількісного співвідношення клінкеру і вапняку, а також зменшувати собівартість цементу. В’яжуче з добавкою доменного гранульованого шлаку (ДГШ) під час сумісного помелу з вапняком збагачується дрібними фракціями, що приводить до підвищення активності цементу за рахунок оптимізації гранулометричного складу. Отже, поєднання карбонатного мікронаповнювача, доменного гранульованого шлаку та золи виносу в малоенергомісних цементах дає можливість регулювати структуру та властивості будівельних розчинів.

Сьогодні особлива увага приділяється будівельним розчинам, отримання яких неможливе без використання малоенергомісних цементів, модифікованих повітрязахоплювальними добавками нового покоління, які покращують технологічні властивості розчинових сумішей та експлуатаційні властивості будівельних розчинів. Використання повітрязахоплювальних добавок найбільш ефективно в низькомарочних бетонах і будівельних розчинах за $R_u/R_6 \geq 3$, а $R_u/R_p \geq 8$, що виключає введення до їх складу вапна, глини та інших мінеральних пластифікуючих добавок [6].

Отже, аналіз даних в області синтезу малоенергомісних цементів, а також відомих закономірностей структуроутворення багатокомпонентних в’яжучих систем дає змогу висунути гіпотезу про можливість розробки шляхом раціонального добору мінеральних добавок гідравлічної та пуцоланічної природи активності в поєднанні з повітрязахоплювальними добавками нового покоління для малоенергомісних цементів з поліпшеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями.

Мета роботи – розробити модифіковані багатокомпонентні малоенергомісні цемента для будівельних розчинів шляхом раціонального добору мінеральних добавок гідравлічної та пуцоланічної природи активності мікронаповнювача в поєднанні з повітрязахоплювальними добавками нового покоління з поліпшеними фізико-механічними та технологічними властивостями.

Методи досліджень і матеріали. У роботі використано портландцементний клінкер ВАТ „Миколаївцемент”, доменний гранульований шлак Маріупольського металургійного комбінату, мінеральний компонент – вапняк Демне-Добрянського родовища з вмістом $CaCO_3$ 95 мас.%, золу виносу Бурштинської ТЕЦ. Зола виносу належить до алюмосилікатної групи та представлена склоподібними сферичними частинками діаметром близько 100 мкм, що проявляють пуцоланові властивості за рахунок реакційноздатних Al_2O_3 та SiO_2 . За дисперсністю зола належить до класу А ($S_{пит} > 300$ м²/кг, фракції $\varnothing \leq 10$, $\varnothing \leq 20$ і $\varnothing \leq 60$ мкм становлять відповідно 42,38, 65,45 та 88,46 %, а вміст зерен D_{50} і D_{90} дорівнює відповідно 12,01 і 66,32 мкм), що уможливило змішувати її з цементом без домелювання. Гідравлічна активність золи виносу становить 42,3 мг/г. Як добавки-модифікатори використовували повітрязахоплювальні добавки – Centrament та Mugarog.

Фізико-механічні випробування малоенергомісних цементів полягали у визначенні тонини помелу, міцності на стиск (зразки 4x4x16 см) згідно з ГОСТ 310.2; ГОСТ 310.4. Фізико-хімічні дослідження проводились методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-5 за CuK_α випромінювання методом порошків.

Властивості розчинових сумішей і будівельних розчинів визначали згідно з ГОСТ 5802-86.

Результати досліджень. Основним чинником, який обмежує вміст мінеральних, є гранично допустиме зниження міцності, особливо у ранній період. Оскільки гідравлічна і пуцоланова активність добавок нижча від активності портландцементного клінкеру, то багатокомпонентні цемента потребують тонкішого помелу, ніж портландцементи типу II з вмістом клінкерної

складової до 75 мас.%. Склади малоенергомісних цементів готували шляхом сумісного помелу компонентів (60 мас.% портландцементний клінкер, 20 мас.% доменний гранульований шлак, 20 мас.% вапняк) в лабораторному кульовому млині. Результатами досліджень встановлено (рис. 1), що збільшення тонини помелу цементу від залишку на ситі $A_{008}=13,2\%$ до $A_{008}=9,0\%$ призводить до незначного підвищення міцності через 2, 7, 28 діб тверднення відповідно на 8,1, 15,9, 9,4%. Під час домелювання цементу до тонини помелу, яка характеризується залишком на ситі №008 – 6,5%, міцність на стиск у віці 2, 7 і 28 діб становить відповідно 10,0, 19,0 і 34,7 МПа. Слід відзначити, що домелювання цементу до залишку на ситі 5,8% є недоцільним, оскільки міцність на стиск фактично не змінюється в усі терміни тверднення.

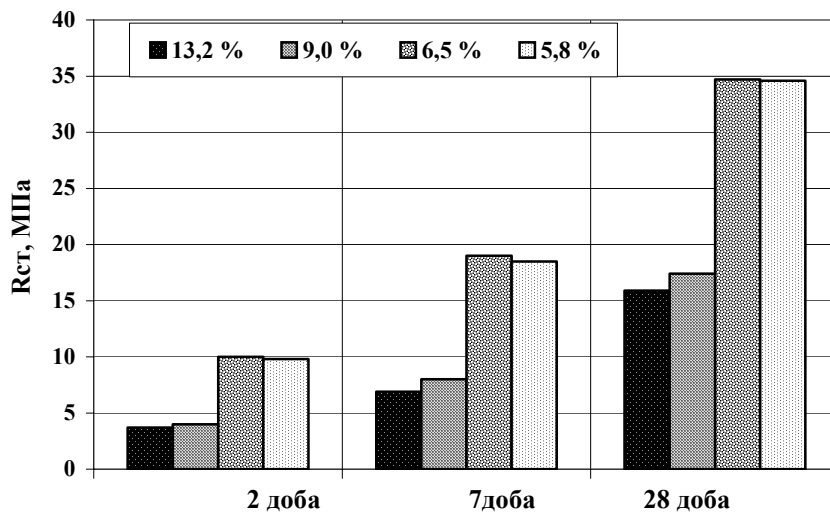


Рис. 1. Вплив тонини помелу на міцність малоенергомісних цементів (ГОСТ 310.2)

Під час подальших досліджень 20 мас.% цементу ($A_{008}=6,5\%$) замінювали золою виносу. Результати досліджень міцнісних характеристик згідно з ГОСТ 310.4 свідчать (рис. 2), що міцність цементу (40 мас.% портландцементний клінкер, 20 мас.% доменний гранульований шлак, 20 мас.% вапняк, 20 мас.% зола виносу) у віці 2, 7 і 28 діб тверднення становить 1,6, 7,9 і 14,5 МПа. Умовою створення в'язучих із поліпшеними будівельно-технічними характеристиками є скероване регулювання параметрів системи хімічними добавками. Введення добавки Centrament в кількості 0,1 мас. % до цементу дає змогу підвищити рухливість цементно-піщаного розчину за В/Ц=0,4 від 150 до 260 мм. При цьому кінетика наростання міцності дещо сповільнюється і через 28 діб тверднення цементу спостерігається зменшення міцності на 40% порівняно з цементом без добавок. Під час випробування малоенергомісного цементу згідно з ГОСТ 310.4 міцність на стиск через 2, 7 і 28 діб тверднення зростає і становить відповідно 5,4, 15,2 і 24,8 МПа. При цьому водоредукуючий ефект становить 25%. Отже, одержаний модифікований малоенергомісний цемент (40 мас.% портландцементний клінкер, 20 мас.% доменний гранульований шлак, 20 мас.% вапняк, 20 мас.% зола виносу та 0,1 мас. % Centrament) відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-124-2004 і відноситься до цементу для будівельних розчинів ЦБР 200-ПВ.

Методом рентгенофазового аналізу досліджено фізико-хімічні особливості процесів гідратації малоенергомісних цементів. Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 3) на дифрактограмах негідратованого малоенергомісного цементу 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 з добавками доменного гранульованого шлаку та вапняку через 2 та 28 діб тверднення на дифрактограмах фіксуються лінії гідратних фаз: кальцію гідроксиду ($d/n=0,263; 0,493$ нм), кальцію карбонату ($d/n=0,302; 0,249$ нм), двоводного гіпсу ($d/n=0,756; 0,427$ нм) та еtringіту ($d/n=0,973; 0,561$ нм). Заміна клінкерної складової мінеральними

добавками призводить до зниження вмісту усіх клінкерних мінералів, в тому числі C_3A , який істотно впливає на формування ранньої структури цементного каменю, а введення високоалюмінатної золи виносу сприяє утворенню моногідрокарбоалюмінату кальцію. При цьому, незважаючи на зниження вмісту клінкерних мінералів у багатокомпонентному цементі більше ніж на 50 мас.%, утворення цих гідратних фаз відбувається за рахунок збалансованого хімічного складу цементу та сульфатно-лужної активації мінеральних добавок. Варто відзначити, що хімічні добавки іоногенного типу не викликають значних змін у фазовому складі гідратованого цементу. Подальше тверднення визначається процесами пуцоланової реакції з утворенням CSH-фаз, а також стабілізації гексагональних AF_m -фаз.

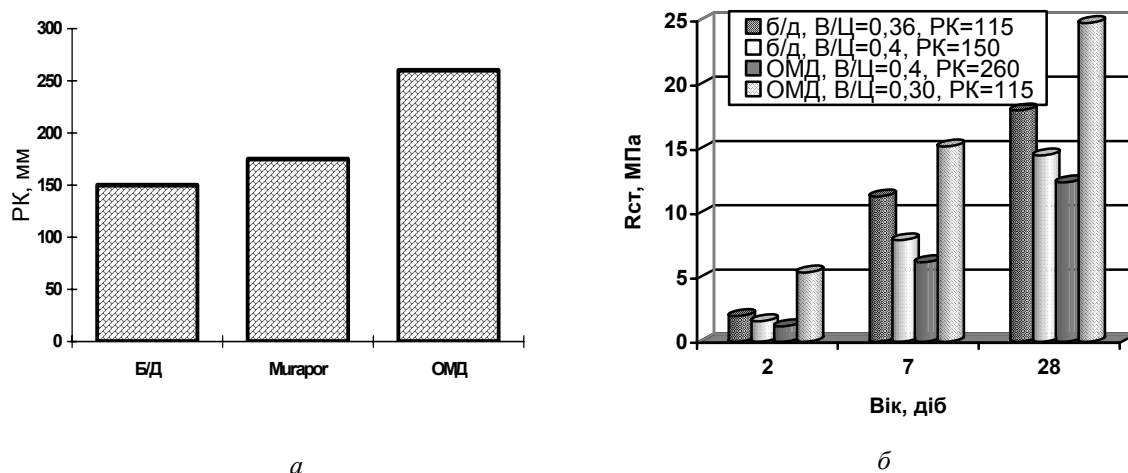


Рис. 2. Вплив модифікаторів на реологічні (а) та фізико-механічні (б) властивості малоенергомісних цементів

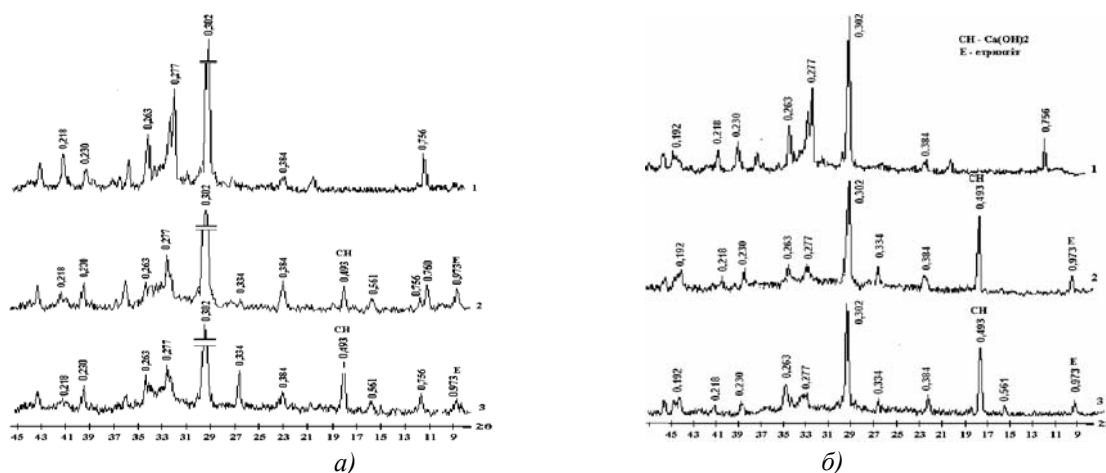


Рис. 3. Дифрактограми каменю на основі малоенергомісного цементу, гідратованого 2 доби (а) та 28 діб (б) в нормальних умовах: 1 – негідратований; 2–3 – гідратований відповідно без добавок; з добавкою 20 мас.% золи виносу та 0,1 мас.% Centriment

Тверднення модифікованих малоенергомісних цементів проходить в результаті сумісного впливу процесів гідратації клінкерної складової і реакції хімічної взаємодії гідратних новоутворень з активними компонентами мінеральних добавок. Разом з тим введення мінеральних добавок та мікронаповнювачів до цементу супроводжується сповільненням раннього структуроутворення, що спричиняє відтягування термінів тужавіння та зменшення ранньої міцності штучного каменю.

Роль комплексного поєднання мінеральних та хімічних добавок можна оцінити за зміною ступеня гідратації цементів. Встановлено (табл. 1), що ступінь гідратації малоенергомісних цементів без добавок через 3 доби тверднення становить 36 %, а заміна в'язучого 20 мас.% золи

виносу та введення 0,1 мас.% хімічного модифікатора підвищує його до 41 %. З часом тверднення ступінь гідратації алітової фази зростає і через 28 діб тверднення становить: для цементу без добавок – 64 %, для модифікованого цементу – 75 %. Міцність цементного каменю зростає пропорційно до збільшення ступеня гідратації.

Таблиця 1

Ступінь гідратації і міцність цементного каменю з добавками (тісто 1:0)

Вид та кількість добавки	Ступінь гідратації, %		Міцність на стиск, МПа, у віці, діб			
	3	28	1	3	7	28
Без добавки	36	64	2,0	19,8	35,4	52,7
20 мас. % золи виносу, 0,1 мас. % Centrament	41	75	2,2	21,0	37,0	54,2

Визначення ефективності використання модифікованих малоенергомісних цементів проводили на будівельних розчинах для мурувальних робіт. Будівельні розчини на основі модифікованого цементу ЦБР 200-ПВ характеризуються підвищеною рухомістю та зменшеною середньою густиною. Дослідженнями встановлено (рис. 4), що середня густина розчинової суміші на основі малоенергомісного цементу з добавкою Centrament в кількості 0,1 мас.% зменшується на 10 % (марка за рухомістю П4), а з 0,2 мас.% – на 31 % (марка за рухомістю П8) порівняно з середньою густиною розчинової суміші на основі цементу без добавок. Разом з тим використання цементу з добавкою Мурарог у будівельних розчинах не має впливу на середню густину розчинової суміші. Оскільки середня густина розчинової суміші на основі цементу, модифікованого добавкою Centrament, значно менша, ніж на основі цементу без хімічних добавок, то за однакового дозування за масою можна одержати більший вихід матеріалу.

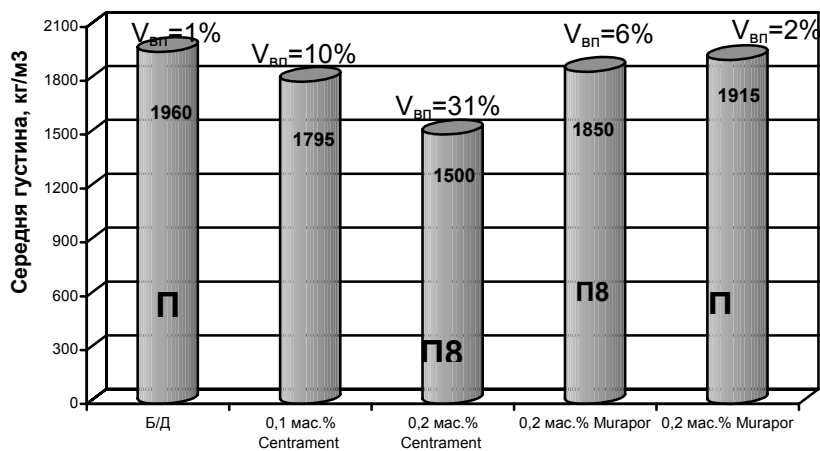


Рис. 4. Вплив кількості та виду хімічних модифікаторів на рухомість і середню густину будівельного розчину

Визначення ефективності використання модифікованих малоенергомісних цементів марки 200 проводили на будівельних розчинах для мурувальних робіт марки за міцністю на стиск 100. Як бачимо з табл. 2, розчин на основі модифікованого малоенергомісного цементу ($\rho=310 \text{ кг/м}^3$) характеризується прискореною кінетикою набору міцності порівняно зі складним розчином на основі портландцементу ПЦ II/A-III-400 ($\rho=250 \text{ кг/м}^3$). Як показали результати досліджень, міцність розчину на основі розробленого цементу ЦБР 200-ПВ через 28 діб тверднення становить 14,0 МПа, що відповідає запроектованій марці 100. Через 60 діб тверднення міцність розчину на основі малоенергомісного цементу зростає до 20,0 МПа, тоді як на основі портландцементу ПЦ II/A-III-400 –

до 15,0 МПа. Необхідно відзначити, що об'єм втягнутого повітря модифікованого будівельного розчину на основі ЦБР 200-ПВ становить 9 %, що дало змогу зменшити середню густину від 1950 (розчин на основі ПЦ II/A-III-400) до 1850 кг/м³. Будівельні розчини на основі модифікованого малоенергомисного цементу характеризуються стійким повітрязахопленням та підвищеною однорідністю розчинової суміші.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості модифікованих будівельних розчинів
(марка за рухомістю П8, марка за міцністю 100)

Витрата матеріалів на 1 м ³ розчину, кг					В/Ц	ρ_c , кг/м ³	$V_{п.}$, %	Границя міцності на стиск, у віці, діб, МПа			
Цемент		Вапно	Пісок	Вода				7	14	28	60
ПЦ II/A-III-400	ЦБР 200-ПВ										
230	-	98,5	1188	345	1,50	1950	4	4,2	5,7	10,9	15,0
-	310	-	1188	246	0,60	1850	9	5,2	6,5	14,0	20,0

Висновок. Проведеними дослідженнями встановлено, що раціональний добір мінеральних добавок різної природи активності з одночасним модифікуванням повітрязахоплювальною добавкою Centrament дає можливість одержати малоенергомисні цементні марки ЦБР 200-ПВ ДСТУ БВ.2.7-124-2004. Використання модифікованих малоенергомисних цементів уможлиблює без погіршення фізико-механічних характеристик будівельних розчинів зекономити близько 40–60 % портландцементного клінкеру, що істотно знижує собівартість в'язучого. При цьому створюється можливість виключити або зменшити витрату вапна як пластифікатора цементної системи, збільшити рухомість розчинової сумішей під час їх перекачування розчинонасосами (без збільшення витрати цементу), а також отримати легкі литі будівельні розчини.

1. Рунова Р.Ф., Носовський Ю.Л. *Технологія модифікованих будівельних розчинів*. – К.: КНУБіА, 2007. – 256 с. 2. *Modified composite cements and energetic aspects of waste utilization* / M. Sanytsky, T. Markiv, T. Kropyvnytska, T. Krutic // 3rd International Symposium „Non-Tradition Cement and Concrete”. – Brno, 2008. – P. 697–702. 3. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Л.И. *Эффективные цементно-зольные бетоны*. – Ровно, 1998. – 196 с. 4. *Composite cements, modified by chemical admixtures* / M. Sanytsky, T. Markiv, T. Kropyvnytska, U. Novytsky // Proc. International conference. – Kosice (Slovakia). – 2005. – P. 102–107. 5. *Modified composite cements with Alkaline Activation* / M. Sanytsky, Kh. Sobol, T. Markiv, Ju. Novytsky // International Conference „Alkali activated materials, Research, Production and Utilization”. – Praha, 2007. – P. 611–620. 6. *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonow nowej generacji* / Z. Giergiczny, J. Malolepszy, J. Szwabowski, J. Sliwinski // Gorazdze cement. – Opole, 2002. – 191 s.