

УДК 666.946.2

Д. С. КОВАЛЕНКО

ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет»

**ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
РАСШИРЯЮЩИМИ ДОБАВКАМИ**

Аннотация. В работе исследовались технологические и прочностные свойства цементных композитов с расширяющими добавками на основе шамотно-каолиновой пыли и гипса или шамотно-каолиновой пыли, гипса и извести в комплексе с суперпластификатором, микрокремнеземом и добавкой, снижающей усадку SRA. Было изучено влияние модификации цементного теста на его расплыв и изменение его подвижности во времени. Проанализированы данные по кинетике твердения модифицированных цементных композитов в возрасте 3, 7, 14 и 28 суток. Методом рентгенофазового анализа было исследовано влияние модификаторов с расширяющими добавками на процессы гидратации цементного камня.

Ключевые слова: усадка, расширяющие добавки, сульфоалюминатный тип, оксидноалюминатный тип, шамотно-каолиновая пыль, цементные композиты, подвижность цементного теста, прочность цементного камня, рентгенофазовый анализ.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

В цементном камне, растворе и бетоне, начиная с момента схватывания и в процессе твердения, возникают деформации элементов структуры, приводящие к формированию поля собственных напряжений. Прежде всего это связано с гидратацией клинкерных минералов и образованием комплексных соединений, абсорбцией и десорбцией воды, фазовыми превращениями: процессами растворения и кристаллизации солей [1–4].

Бетоны и растворы на портландцементе при твердении в воздушной среде претерпевают усадочные деформации, которые приводят к повышению внутрискруктурных напряжений, а при определенных условиях и образованию микротрещин. Для регулирования собственных деформаций целесообразно использовать в бетонах расширяющие добавки, которые также способны повышать прочностные характеристики и упруго-пластические свойства бетонов [5, 6].

В последние 20–30 лет применяют четыре типа таких добавок: сульфоалюминатные, оксидные, оксидноалюминатные и сульфоферритные вещества, которые предотвращают изменение объема из-за усадки [6–9]. Механизм расширения связан с образованием этtringита. При взаимодействии с водой добавка повышает количество химически связанной воды и обеспечивает формирование игольчатых кристаллов этtringита, снижая риск образования раковин. Результатом является снижение усадки, повышение долговечности и снижение водопроницаемости, а также инициирование напряжения при сжатии в структуре бетона при сдерживании расширения, что повышает стойкость к водопоглощению. Расширение наряду с увеличением прочности вызывает сжимающие усилия в бетоне, уменьшающие растягивающие напряжения, связанные с усадкой от высыхания [10]. Поэтому как трещинообразование, так и усадка при высыхании уменьшаются.

При отсутствии производства расширяющих добавок в Донбасском регионе наиболее перспективным вариантом в текущей ситуации является создание расширяющих добавок из местного сырья, что позволит сэкономить на зарубежных дорогих добавках. Получение расширяющих добавок на минеральной основе с использованием различных отходов промышленности позволит способствовать улучшению экологической обстановки в регионе.

В данной работе приняты два типа расширяющих добавок: сульфоалюминатная и оксидноалюминатная.

В качестве сульфоалюминатной расширяющей добавки, как правило, используется смесь из алюминийсодержащего и сульфатного компонента и в некоторых случаях активатора, т. е. дополнительного материала, используемого для активизации добавки. Расширение происходит при взаимодействии алюминатных и сульфатсодержащих фаз с образованием игольчатых кристаллов этрингита. Алюмосодержащим компонентом является шамотно-каолиновая пыль (отход производства, получаемый из электрофильтров вращающихся печей при обжиге шамота), характеризующаяся повышенным содержанием Al_2O_3 (до 40 %) и высокой дисперсностью частиц. Гипсовый камень использовался в качестве сульфатного компонента.

Отличием оксидноалюминатной добавки от сульфоалюминатной является содержание дополнительного оксидного компонента, а именно извести, при котором расширение происходит как благодаря образованию гидросульфоалюмината кальция, так и за счет гидратации извести.

Целью данной работы является исследование влияния модификатора, состоящего из микрокремнезема, расширяющей добавки, суперпластификатора на основе поликарбоксилатного эфира и добавки, снижающей усадку SRA на свойства цементного теста, кинетику твердения цементного камня и гидратацию цемента.

ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При проведении исследований использовались следующие сырьевые материалы:

- портландцемент (ПЦ) ЦЕМ I 42,5Н производства ОАО «Новоросцемент»;
- активный наполнитель в виде микрокремнезема (МК) – промышленный отход Стахановского завода ферросплавов с содержанием SiO_2 более 80 %;
- порошкообразная расширяющая добавка «Expacrete» (Exp) производства итальянской фирмы «Marec»;
- алюминатный компонент расширяющей добавки – шамотно-каолиновая пыль – алюмосиликатный отход промышленности (содержание SiO_2 до 55 % и Al_2O_3 до 40 %), образующийся при обжиге каолина во вращающихся печах ЧАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат» (пос. Владимировка, Донецкая область);
- сульфатный компонент расширяющей добавки – строительный гипс;
- оксидный компонент расширяющей добавки – известь;
- суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатного эфира MasterGlenium 115 производства немецкого концерна BASF, в виде раствора плотностью 1,05...1,09 кг/л;
- химическая добавка, снижающая усадку бетонов, на основе этиленгликолевого полимера Маресиге SRA производства фирмы Marec, раствор плотностью 0,9 кг/л;
- вода (В).

Расширяющую добавку сульфоалюминатного типа (СА) получали смешиванием шамотно-каолиновой пыли (70 %) и гипса (30 %), а оксидноалюминатного типа (ОА) шамотно-каолиновой пыли (65 %), гипса (30 %) и извести (5 %).

Технологические свойства цементного теста (подвижность смеси и ее потери во времени) определяли по диаметру расплыва теста с применением прибора Суттарда.

Прочностные показатели цементного камня определяли на образцах-кубах с размером ребра 3 см, твердевших в нормальных условиях.

Фазовый анализ структуры цементных композитов выполнялся на дифрактометре ДРОН 4-07. Условия съемки: медное излучение с длиной волны $\lambda = 0,154178$ нм при ускоряющем напряжении 27 кВ и токе 15 μ А; щели для съемки 0,5×4×0,25 мм (0,5 – вертикальная коллимационная щель; 4 – горизонтальная коллимационная щель; 0,25 – щель на детекторе). Съемка дифрактограмм осуществлялась в пошаговом режиме ($2\theta = 10-80$ ° с шагом 0,1° и временем экспозиции 5 с).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для экспериментальных исследований цементных композитов приняты два вида составов. В первом варианте в смесь добавляли расширяющие добавки разного типа (заводская Expacrete или сульфоалюминатного/оксидноалюминатного типов), во втором в дополнение к расширяющему компоненту вводилась добавка, снижающая усадку SRA.

Составы приведены в таблице 1. Контрольным составом является состав № 1.

Таблица 1 – Составы цементных композитов

№ состава	Компоненты цементного теста							В/Т
	ПЦ, г	МК, %	Ехр, %	СА, %	ОА, %	СП, %	SRA, %	
1	600	10	–	–	–	1,5	–	0,27
2	600	10	–	–	–	1,5	1,5	0,27
3	600	10	7	–	–	1,5	–	0,28
4	600	10	7	–	–	1,5	1,5	0,28
5	600	10	–	10	–	1,5	–	0,3
6	600	10	–	10	–	1,5	1,5	0,3
7	600	10	–	–	10	1,5	–	0,3
8	600	10	–	–	10	1,5	1,5	0,3

Порядок смешивания компонентов модифицированных цементных композитов был следующим: вначале перемешивались все сухие компоненты до однородного состояния, к ним постепенно вливали 100 % воды затворения и после пятиминутной выдержки добавлялись растворы СП или СП+SRA.

После замешивания проверяли расплыв смеси по Суттарду и далее тесто выдерживалось в условиях, исключающих испарение воды, до следующих замеров изменения подвижности цементного теста через 60 и 120 минут.

Анализируя данные, приведенные на рисунках 1–3, выявлено, что начальный расплыв смеси контрольного состава № 1 (D = 32 см) был выше модифицированных составов № 2–8 (D = 25...31 см). Через

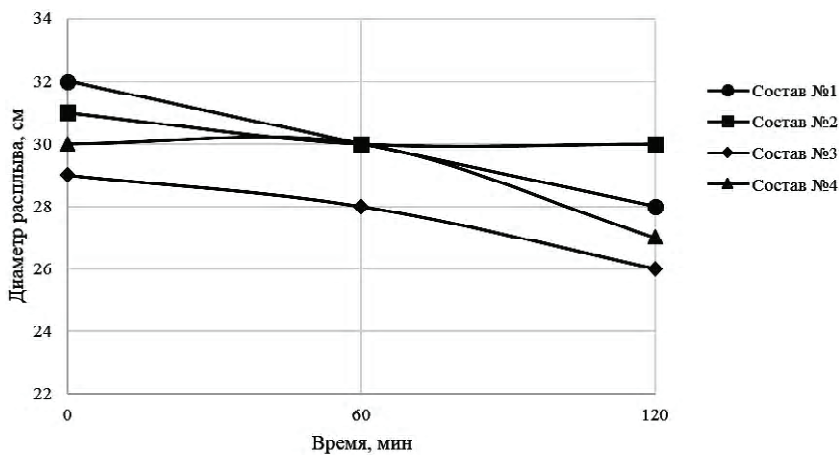


Рисунок 1 – Изменение подвижности цементного теста во времени составы № 1–4.

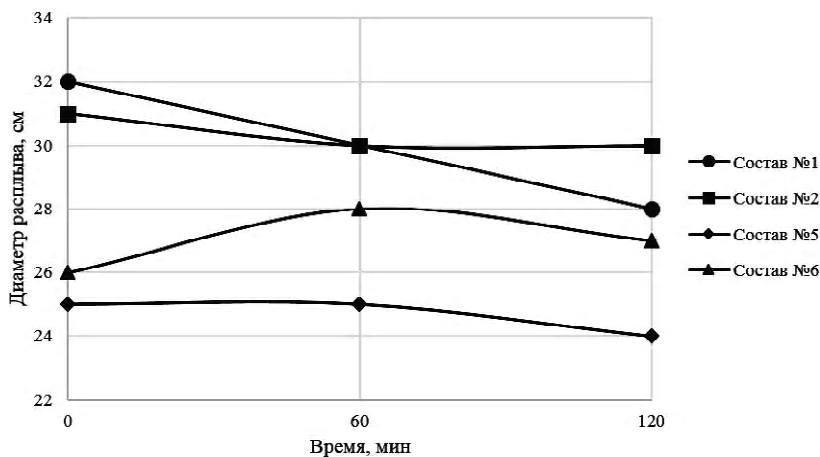


Рисунок 2 – Изменение подвижности цементного теста во времени составы № 1, 2, 5, 6.

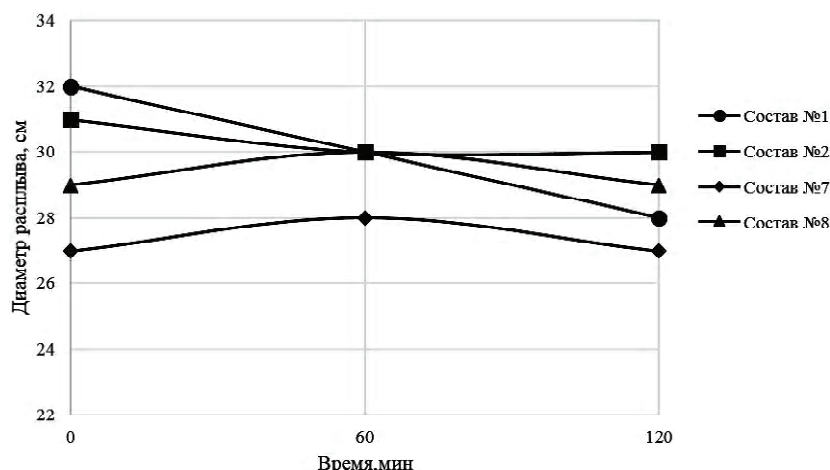


Рисунок 3 – Изменение подвижности цементного теста во времени составы № 1, 2, 7, 8.

60 минут подвижность снизилась до 30 см, а через 120 – до 28 см, таким образом, потери подвижности цементного теста состава № 1 в течение двух часов составили 12,5 %. Введение жидкой химической добавки, снижающей усадку SRA (состав № 2), незначительно повлияло на начальную подвижность теста, но при этом, конечный расплыв смеси был выше контрольного состава на 7 % ($D = 30$ см) и потери подвижности через два часа составили всего 3,2 %.

Установлено, что при введении в цементное тесто расширяющей добавки Exrapcrete (состав № 3) начальная подвижность снижалась на 9,4 % ($D = 29$ см), а конечная на 7,1 % ($D = 26$ см), однако общие потери подвижности были ниже, чем у контрольного состава № 1 и составили 10,3 % (рис. 1). Введение в этот состав добавки, снижающей усадку SRA (состав № 4) повышало подвижность смеси на всем протяжении её выдерживания от 1 до 2 см и при этом снижало скорость потери подвижности.

Применение расширяющей сульфоалюминатной добавки в цементном композите (состав № 5) снижает начальную текучесть теста на 21,8 % ($D = 25$ см). Это обусловлено использованием в ней шамотно-каолиновой пыли, имеющей высокую водопотребность (рис. 2). При этом смесь имела такой же показатель подвижности и через час, и лишь на 120 минуте текучесть снизилась на 4 % (до 24 см). Добавка, снижающая усадку SRA, также, как и в предыдущих случаях (составы № 2, 4), свидетельствует о тенденции положительного влияния на технологические свойства цементного теста. Так, начальная подвижность состава № 6, являющегося аналогом состава № 5 и отличающегося содержанием SRA в нем, была выше на 4 % ($D = 26$ см) и в дальнейшем показатели подвижности повышались и к 60 минуте разница в расплыве составляла 12 % ($D = 28$ см), а к 120 – 12,5 % ($D = 27$ см). Эти данные подтвердили исследования других ученых [11, 12], по которым улучшение пластифицирующего эффекта при применении добавки SRA объяснялось тем, что по своей природе добавка является синергетическим комплексом неионогенного ПАВ и гликоля.

Установлено, что при введении в состав модификатора цементного композита оксидноалюминатной расширяющей добавки (состав № 7) подвижность теста уменьшалась на 15,6 % ($D = 27$ см) по сравнению с контрольным составом № 1, что также, как и в составах № 5, 6, связано с негативным влиянием шамотно-каолиновой пыли на водопотребность (рис. 3). Но при выдержке в дальнейшем к 60 минуте расплыв цементного теста увеличивался на 1 см, а к 120 минуте соответствовал начальному показателю. Вероятно, это было вызвано поздней стабилизацией стерического эффекта поликарбоксилатного суперпластификатора. При добавлении в данный модификатор добавки, снижающей усадку SRA (состав № 8), наблюдалось увеличение диаметра расплыва цементного теста на 7,1...7,5% по сравнению с составом № 7 во все сроки выдержки. При этом в сравнении с контрольным составом № 1 также наблюдалась положительная динамика подвижности, несмотря на меньший начальный расплыв. К 60 минуте показатели подвижности выровнялись, а к 120 минуте расплыв модифицированного состава был выше на 3,57 %.

Таким образом, все модифицированные составы цементного теста, несмотря на меньший начальный и конечный показатели расплывов, по сравнению с контрольным составом характеризуются меньшей скоростью потери подвижности.

Показатели предела прочности при сжатии цементного камня, твердевшего в нормальных условиях, по вариантным составам таблицы 1, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Прочностные показатели цементного камня

№ состава	Прочность при сжатии, МПа, сут			
	3	7	14	28
1	55	63,3	72,8	75
2	45,6	55,6	68,1	71,5
3	50,1	65,7	76,4	87,3
4	39,8	49,8	69,3	83,7
5	48,4	64,6	79,3	90,5
6	37,9	51,9	70,7	82,3
7	52,5	64,8	75,9	85,2
8	40,3	53,1	69,2	76,5

Исходя из данных выявлено, что наибольший показатель предела прочности в раннем возрасте имеет контрольный состав № 1, что обусловлено негативным влиянием расширяющих добавок на начальное твердение цементного камня составов № 3–8.

Установлено, что применение расширяющих добавок в модифицированных составах № 3, 5, 7, не содержащих в составе добавку, снижающую усадку SRA, повышали прочность при сжатии по сравнению с контрольным составом № 1 на 2,1...3,8 % в возрасте 7 суток и на 4,25...8,9 % в возрасте 14 суток.

В проектном возрасте все составы с расширяющими добавками (составы № 3–8) имеют показатели прочности на 2,0...20,6 % выше, чем контрольный состав. Характерно, что наибольшую прочность (90,5 МПа) имеет состав № 5 с сульфоалюминатным расширяющим компонентом на основе шамотно-каолиновой пыли и гипса. Особенностью шамотно-каолиновой пыли является то, что при её улавливании электрофильтрами вращающихся печей она приобретает поверхностный электрический заряд, и вследствие кулоновского взаимодействия частиц пыли с зёрнами цемента возникают электрогетерогенные контакты в твердеющей системе, что способствует формированию более плотной и прочной микроструктуры цементного камня [13, 14].

Также следует отметить, что добавка, снижающая усадку SRA, имеет замедляющий эффект на прочность во всех составах по сравнению с составами аналогами без этой добавки. В раннем возрасте снижает прочность на 12,2...24,2 %, а в возрасте 28 суток на 4,1...10,2 %. При сравнении с контрольным составом введение добавки SRA в составы с расширяющим компонентом снижает прочность при сжатии на 17,1...31,1 % в возрасте 3 суток, на 12,2...21,1 %, в возрасте 7 суток и на 2,88...6,50 % в возрасте 14 суток, а в проектном возрасте повышает прочность на 2,0...11,6 %. Данное явление объясняется снижением полярности воды затворения, происходящим при применении добавки SRA, что в итоге приводит к снижению растворения и ионизации в воде затворения щелочей. Следовательно, поровая жидкость имеет меньшую концентрацию щелочных ионов, что оказывает непосредственное влияние на скорость гидратации цемента и может приводит к замедлению гидратации и твердения [15].

Таблица 3 – Состав цементных композитов для рентгенофазового анализа

Наименование компонента	Ед. изм.	Составы, №			
		1	2	3	4
ПЦ	г	600	600	600	600
МК	%	10	10	10	10
СП	%	1,5	1,5	1,5	1,5
Ехр	%	–	7	–	–
СА	%	–	–	10	–
ОА	%	–	–	–	10
В/Т	–	0,27	0,28	0,3	0,3

Наличие расширяющих добавок в составах № 2–4 обуславливает присутствие повышенной интенсивности линий эттрингита ($d = 0,388; 0,349; 0,220$ нм) в сравнении с контрольным составом. Также следует отметить рост линий портландита ($d = 0,263; 0,193; 0,179$ нм) и гидроалюмината кальция C_3AH_6 ($d = 0,281; 0,230; 0,204$ нм) относительно контрольного состава № 1, что может объяснить повышенные показатели прочности модифицированных составов № 2–4 в проектном возрасте.

Для изучения фазового состава цементных композитов приняты варианты составов без химической добавки, снижающей усадку SRA (табл. 3).

Для образцов цементного камня составов № 2, 3, 4 в возрасте 28 суток отражение интенсивностей основных линий алита ($d = 0,297; 0,277; 0,232; 0,182; 0,176; 0,164; 0,154; 0,149$ нм) и гидросиликатов кальция разной основности ($d = 0,501; 0,307; 0,247; 0,210; 0,199; 0,183; 0,140$ нм) характеризуется как ростом, так и снижением по отношению к контрольному составу № 1 (рис. 4–7).

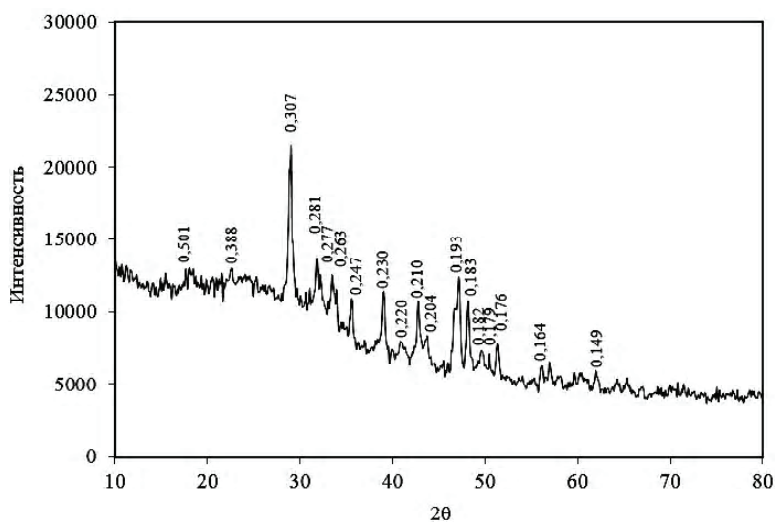


Рисунок 4 – Рентгенограмма образца камня вяжущего состава № 1 в возрасте 28 суток.

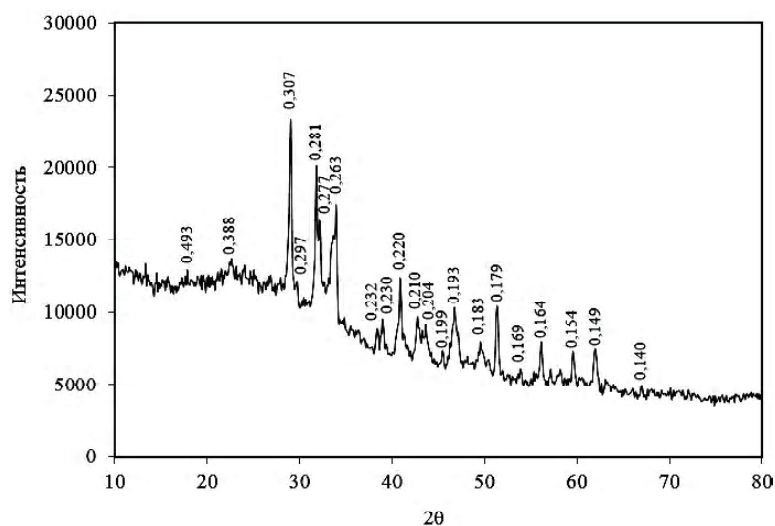


Рисунок 5 – Рентгенограмма образца камня вяжущего состава № 2 в возрасте 28 суток.

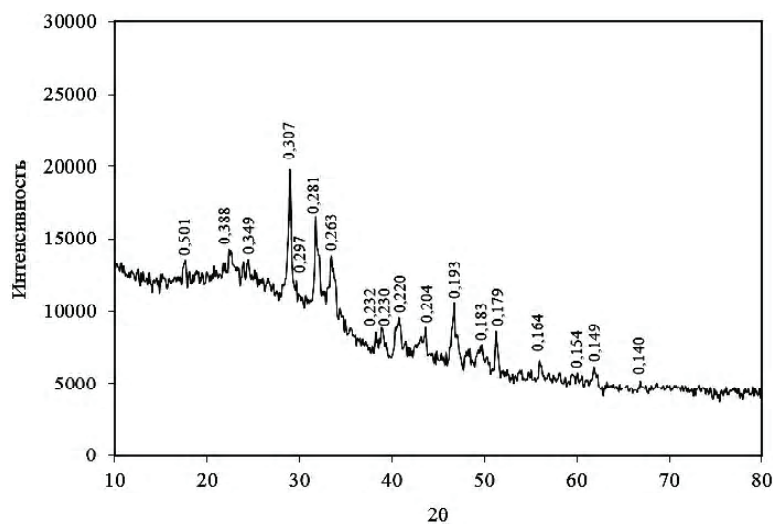


Рисунок 6 – Рентгенограмма образца камня вяжущего состава № 3 в возрасте 28 суток.

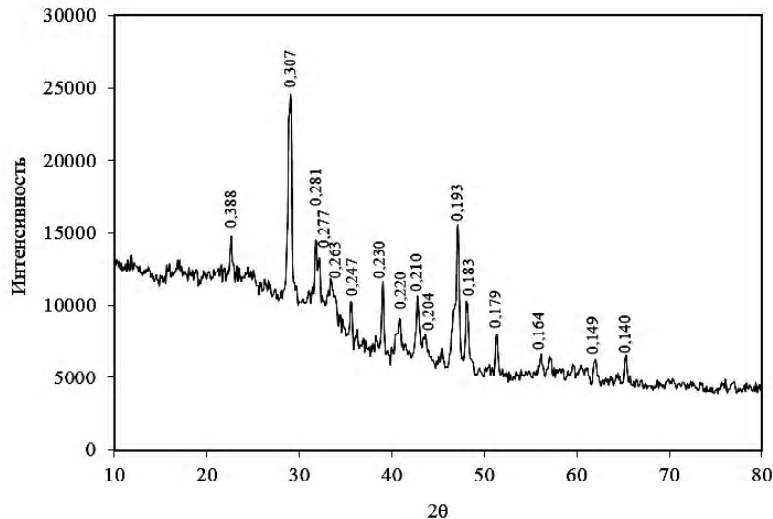


Рисунок 7 – Рентгенограмма образца камня вяжущего состава № 4 в возрасте 28 суток.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что наличие в цементном тесте расширяющих добавок снижает его начальную подвижность на 9,4...21,8 % по сравнению с контрольным составом, но при этом потери подвижности снижаются.

2. Определено, что введение расширяющих компонентов повышает показатели предела прочности при сжатии на 2,0...20,6 %.

3. Применение химической добавки, снижающей усадку SRA, снижает прочность цементного камня в раннем возрасте на 12,2...24,2 % и в проектном возрасте твердения на 4,1...10,2 %, однако улучшает технологические свойства цементного теста.

4. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о положительном влиянии модификаторов с расширяющими добавками на процессы гидратации цементного камня. Анализ рентгенограмм образцов цементного камня объясняет прирост прочности у модифицированных образцов (составы № 2–4) относительно контрольного состава в возрасте 28 суток увеличением интенсивности отражений линий минералов, влияющих на прочность цементного камня.

5. Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение влияния модификатора с расширяющими добавками на технологические свойства бетонных смесей, кинетику прочности и показатели усадки бетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейлина, М. И. Напрягающий цемент на основе сульфалоуминатного клинкера [Текст] / М. И. Бейлина // Сборник научных трудов НИИЖБ. – М. : Стройиздат, 1984. – 127 с.
2. Осокин, А. П. Модифицированный портландцемент [Текст] / А. П. Осокин, Ю. Р. Кривобородов, Е. Н. Потапов. – М. : Стройиздат, 1993. – 328 с.
3. Синус, Э. Р. Контактные слои цементного камня в бетоне и их назначение. Структура, прочность и деформации бетонов [Текст] / Э. Р. Пинус. – М. : Стройиздат, 1986. – 365 с.
4. Рамачандран, В. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение [Текст] / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Бодуэн ; под ред. В. Б. Ратинова. – М. : Стройиздат, 1986. – 278 с.
5. Кравченко, И. В. Расширяющиеся цементы [Текст] / И. В. Кравченко. – М. : Изд. литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. – 164 с.
6. Титов, М. Ю. Бетоны с компенсированной усадкой на расширяющих добавках [Текст] : дис. канд. техн. наук : 05.23.05 / Михаил Юркевич Титов. – Москва, 2012. – 189 с.
7. Краснов, А. М. Усадочные деформации высоконакопленного высокопрочного мелкозернистопесчанного бетона [Текст] / А. М. Краснов // Бетон и железобетон. – 2001. – № 7. – С. 8–11.
8. Зорин, Д. А. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11 / Дмитрий Александрович Зорин. – Белгород, 2013. – 19 с.
9. Виноградова, Е. В. Высокопрочный быстротвердеющий бетон с компенсированной усадкой [Текст] : дис. канд. техн. наук : 05.23.05 / Елена Владимировна Виноградова. – Ростов-на-Дону, 2006. – 215 с.

10. Несветаев, Г. В. Усадочные деформации и раннее трещинообразование бетона [Текст] / Г. В. Несветаев, С. А. Тимонов // Пятые академические чтения РААСН. – 1999. – С. 305–310.
11. Eberhardt, A. B. On the mechanisms of shrinkage reducing admixtures in self-consolidating mortars and concretes [Text] / Arnd Bernd Eberhardt // Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor Ingenieur an der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus Universität Weimar. – Aachen : Shaker Verlag GmbH, 2011. – 286 p.
12. Маршди, К. Модифицированный дорожный цементный бетон в условиях жаркого климата [Текст] : дис. канд. техн. наук : 05.23.05 / Маршди Косай Сахиб Ради – Харьков, 2015. – 179 с.
13. Зайченко, Н. М. Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой [Текст] : дис. ... докт. техн. наук : 05.23.05 / Николай Михайлович Зайченко. – Макеевка, 2009. – 356 с.
14. Влияние электроповерхностных явлений на процессы твердения цементного камня и бетона [Текст] / В. И. Бабускин, Е. В. Кондращенко, Т. А. Костюк [и др.] // Материалы II Всероссийской конф. по бетону и железобетону. – 2005. – С. 19–23.
15. Rajabipour, F. Interactions between shrinkage reducing admixtures (SRA) and cement paste's pore solution [Text] / F. Rajabipour, G. Sant, J. Weiss // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38. – P. 606–615.

Получена 10.01.2020

Д. С. КОВАЛЕНКО
ЦЕМЕНТНІ КОМПОЗИТИ, МОДИФІКОВАНІ РОЗШИРЮВАЛЬНИМИ
ДОБАВКАМИ
 ДОУ ЛНР «Луганський національний аграрний університет»

Анотація. У роботі досліджувалися технологічні та міцнісні властивості цементних композитів з розширювальними добавками на основі шамотно-каолінового пилу і гіпсу або шамотно-каолінового пилу, гіпсу та вапна в комплексі з суперпластифікатором, мікрокремнеземом і добавкою, що знижує усадку SRA. Було вивчено вплив модифікації цементного тіста на його розплив та зміну його рухливості в часі. Проаналізовано дані щодо кінетики тверднення модифікованих цементних композитів у віці 3, 7, 14 і 28 діб. Методом рентгенофазового аналізу було досліджено вплив модифікаторів з розширювальними добавками на процеси гідратації цементного каменю.

Ключові слова: усадка, розширювальні добавки, сульфоалюмінатний тип, оксидноалюмінатний тип, шамотно-каоліновий пил, цементні композити, рухливість цементного тіста, міцність цементного каменю, рентгенофазовий аналіз.

DENIS KOVALENKO
CEMENT COMPOSITES MODIFIED WITH EXPANDING ADDITIVES
 SEI LPR «Lugansk National Agrarian University»

Abstract. The technological and strength properties of cement composites with expanding additives based on chamotte-kaolin dust and gypsum or chamotte-kaolin dust, gypsum and lime in combination with superplasticizer, silica fume and an additive that reduces shrinkage SRA are investigated in the work. The effect of the modification of cement paste on its spread and the change in its mobility over time was studied. The data on the hardening kinetics of modified cement composites at the age of 3, 7, 14 and 28 days are analyzed. The method of x-ray phase analysis was used to study the effect of modifiers with expanding additives on the processes of hydration of cement stone.

Key words: shrinkage, expanding additives, sulfoaluminate type, aluminate-oxide type, chamotte-kaolin dust, cement composites, cement paste mobility, cement stone strength, x-ray phase analysis.

Коваленко Денис Сергеевич – ассистент кафедры строительных конструкций ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет». Научные интересы: исследование техногенных сырьевых материалов в комплексе с современными модификаторами бетонов с целью повышения их эксплуатационных свойств и долговечности.

Коваленко Денис Сергійович – асистент кафедри будівельних конструкцій ДОУ ЛНР «Луганський національний аграрний університет». Наукові інтереси: дослідження техногенних сировинних матеріалів у комплексі з сучасними модифікаторами бетонів з метою підвищення їх експлуатаційних властивостей і довговічності.

Kovalenko Denis – an assistant, Building Constructions Department, SEI LPR «Lugansk National Agrarian University». Scientific interests: research technogenic raw materials in combination with modern concrete modifiers to increase their operational properties and durability.