

The role of chemical additives in forming the properties of customs cements

V.I. Gots, I.I. Rudenko, O.V. Lastivka, E.V. Volinska

Kyiv National University of Construction and Architecture, Povitroflotsky Avenue, 31, Kyiv, 03037, Ukraine

Tel.: +380442483016

E-mail: bt@knuba.edu.ua

Article info: received 18.03.2017, revised 24.08.2017, accepted 21.09.2017

Gots, V.I., Rudenko, I.I., Lastivka, O.V., Volinska, E.V. (2017) The role of chemical additives in forming the properties of customs cements, 3(36), doi: 10.26909/csl.3.2017.1

The influence of surfactant of the mentioned types in the composition of the CD on the beginning of stamina, the duration of the induction period and the strength of alkaline cement with the content of blast furnace granulated (hereinafter referred to as slag) from 50 to 100% in the composition of the aluminosilicate component. When replacing the alkaline component with metasilicate sodium, the duration of the induction period does not change significantly. However, with an increase in the amount of slag to 88 - 100% and a corresponding increase in the content of the alkaline component in the cement, the effectiveness of anionic surfactant is reduced, which is accompanied by a reduction in the duration of the induction period to 0,5 hours. However, regardless of the content of the slag component, the type and flow of the alkaline component in the cement, the introduction of additives of the same type, but another structure - in the form of oxyethylated fatty alcohols and cyclic - determines the decline in the strength of cement. The effectiveness of the surfactant, taking into account the nature of the main substance for the periods of stamina, the duration of the induction period, and the strength of the cement stone on the basis of varies slag-portland cement depending on the cost of the alkaline component, the content of which is determined by the ratio between the clinker and slag in the composition of cement. According to the determined indicators, the effectiveness of the anionic surfactants in the composition of the complex additive decreases and the role of cationic and noninogenic surfactants is increased.

Key words: aluminosilicate component, slag-portland cement, alkaline cement.

Роль хімічних добавок у формуванні властивостей лужних цементів

В.І. Гоц, І.І. Руденко, О.В. Ластівка, Є.В. Волинська

Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ, Україна

Досліджений вплив поверхнево-активних речовин зазначених типів у складі КД на початок витривалості, тривалість періоду індукції та міцність лужного цементу з вмістом доменної гранули (далі - шлак) від 50 до 100 % у складі алюмосилікатного компонента. При заміщенні лужного компонента метасилікатом натрію тривалість індукційного періоду істотно не змінюється. Проте, при збільшенні кількості шлаку до 88 - 100% і відповідному збільшенні вмісту лужного компонента в цементі, знижується ефективність аніонного поверхнево-активного речовини, що супроводжується зменшенням тривалості індукції період до 0,5 годин. Однак незалежно від вмісту шлакового компонента, типу і потоку лужної компоненти в цементі, введення добавок того ж типу, але інша структура - у формі оксиетиленових жирних спиртів і циклічних - визначає зниження міцність цементу. Ефективність поверхнево-активної речовини, з урахуванням характеру основної речовини для періодів витривалості, тривалості індукційного періоду та міцності цементного каменю на основі варіації шлако-портландцементу залежить від вмісту лужного компонента, який визначається співвідношенням між клінкером та шлаком у складі цементу. Згідно з визначеними показниками, ефективність аніонних поверхнево-активних речовин у складі комплексної добавки зменшується, а роль катіонних та неіогенних поверхнево-активних речовин підвищується.

Вступ

Однією з особливостей у зведенні монолітних конструкцій є необхідність використання рухомих і високорухомих бетонних

сумішей, які перекачують на задану висоту та відстань для влаштування безбалочних перекриттів та конструкцій з густим армуванням [1]. Ефективним засобом поліпшення технологічних характеристик бетонних сумішей і підвищення

фізико-механічних властивостей бетонів з одночасним зниженням впливу енергетичних чинників на процес виконання будівельних робіт є використання добавок поверхнево-активних речовин (ПАР) [2]. Існує широка номенклатура ПАР, які дозволяють підвищити якість, довговічність і економічність бетонів [3]. Проте, необхідність обґрунтування вибору ПАР обумовлена вибіркоким характером модифікуючого ефекту дії, що залежить не тільки від природи основної діючої речовини добавки, але й від хімічного і мінералогічного складу цементу, тонкості його помелу, вмісту сполук лужних металів у складі цементу [4]. Особливості композиційної побудови лужних цементів не дозволяють однозначно з використанням тільки відомих типів пластифікуючих добавок управляти технологічними характеристиками лужних бетонних сумішей, що пов'язані зі зміною структури модифікуючої добавки у високолужному середовищі [5].

Метою роботи є дослідження ефективності дії основної речовини ПАР різної природи на структуроутворення лужного шлаковміщуючого

цементного тіста як матриці при формуванні властивостей бетонної суміші і бетону.

Матеріали і методи дослідження

В дослідженнях використано склади лужного шлакопортландцементу ЛЦЕМ IV-400 та шлаколужного цементу ЛЦЕМ I-400, склади яких були попередньо розроблені та оптимізовані за допомогою реалізації двофакторного плану експерименту (табл. 1). Питома поверхня цементу становила $S_{\text{пит}} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$ (за приладом Блейна). Разом з ЛСТ (обов'язкий компонент цементу для забезпечення задовільних строків тужавлення та активності) додатково використано напівводний гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Попередніми дослідженнями [6] показано доцільність введення добавки напівводного гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) до складу лужного шлакопортландцементу, ефективність використання якого збільшується пропорційно зменшенню вмісту шлакової складової і лужного компонента в цементі; при цьому подовжуються строки тужавлення та збільшується міцність цементного каменю.

Таблиця 1. Склади лужного цементу

Позначення	Вміст компонентів в цементі, %						Початок тужавлення, хв.	Міцність на стиск, МПа, після тверднення, діб		
	Шлак	Клінкер	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	ЛСТ		2	7	28
ЛЦЕМ IV (№1)	50,0	50,0	2,5	-	6,5	0,8	65	17,4	32,6	43,8
ЛЦЕМ IV (№2)	50,0	50,0	-	3,0	6,5		70	20,5	32,1	42,5
ЛЦЕМ IV (№3)	88,0	12,0	4,0	-	-		45	9,8	28,4	39,9
ЛЦЕМ I (№4)	100,0	-	5,0	-	-		45	6,1	26,6	41,2

При дослідженні впливу добавок на строки тужавлення, тривалість індукційного періоду [7] та міцність цементного каменю вміст води змінювався і приймався виходячи із забезпечення нормальної густоти цементного тіста як контрольних складів, так і з добавками ПАР. Таким чином прослідковувався водоредукуючий ефект дії ПАР.

У ролі добавок ПАР, що формують спільно з ЛСТ комплексні добавки (КД), використані наступні: лауриламідопропіл бетаїн «Бетаїн 35» (амфотерна ПАР); алкілімідодіпропіонат натрія «Lakeland 30» (амфотерна ПАР); оксидетильований алкілфенол на основі тримерів пропілену «Неонол» (циклічна неіоногенна ПАР); поліетиленгліколевий ефір синтетичних первинних вищих жирних спиртів «ОС-20» (аліфатична, неіоногенна ПАР);

поліетиленгліколь «ПЕГ400» (аліфатична неіоногенна ПАР); алкілбензилдиметиламоній хлорид «BC-50» (сполука представлена четвертичним амонієвим з'єднанням катіоноактивних ПАР), додецилдіпропілен тріамін Triamen 30 (третичне амонієве з'єднання катіоноактивних ПАР), добавка Muraplast FK 59 (традиційний для клінкерних цементів СП на основі полікарбоксилатних складних поліефірів, аніоноактивна ПАР).

За молекулярною будовою в якості додаткових до ЛСТ та $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ компонентів КД використані ПАР принципово різних типів: I - аніоноактивна ПАР (Muraplast FK 59), молекули яких дисоціюють у водних розчинах з утворенням негативно заряджених іонів з довгим гідрофобним ланцюгом, що проявляють поверхневу активність;

II – *амфотерні ПАР* (Бетаин 35, Lakeland 30), молекули яких у водних розчинах іонізуються і полярність їхніх активних груп залежить від рН середовища; III – *катионоактивні ПАР* (BC-50, Triamen 30), молекули яких дисоціюють у водному розчині з утворенням позитивно зарядженого поверхнево-активного іону з довгим гідрофобним ланцюгом та негативно зарядженого іону; IV – *неіоногенні ПАР*: алімфатичні (OC-20, ПЕГ400); циклічні (Неонол), молекули яких у водних розчинах не здатні до дисоціації на іони. Зазначені добавки вводили з водою замішування у вигляді розчинів.

Результати та їх обговорення

Досліджено вплив ПАР наведених типів у складі КД на початок тужавлення, тривалість індукційного періоду та міцність лужного цементу з вмістом доменного гранульованого шлаку (далі по тексту - шлаку) від 50 до 100 % в складі алюмосилікатного компоненту (по табл. 1).

Виявлено, що ефективність КД на основі аніоноактивної ПАР залежить від композиційного складу цементу. Так, для ЛЦЕМ IV (при вмісті в цементі шлаку 50 % та кальцинованої соди 2,5%) введення КД з ПАР даного типу дозволяє подовжити початок тужавлення до 100 хв (рис. 1а) та розширити тривалість індукційного періоду до 1,5 год (рис. 1б). При заміні лужного компоненту на метасилікат натрію тривалість індукційного періоду суттєво не змінюється (рис. 2). Однак, при підвищенні вмісту шлаку до 88 – 100% та відповідному збільшенні вмісту лужного компоненту в цементі (рис. 3 – рис. 4) ефективність аніоноактивної ПАР знижується, що супроводжується скороченням тривалості індукційного періоду до 0,5 год. Пояснення цього факту обґрунтовується збільшенням негативного значення дзета-потенціалу мінеральних часток лужного цементу при підвищенні вмісту шлакової складової та лужного компоненту в цементі, що негативно впливає на адсорбцію аніоноактивних ПАР.

Крім того, добавки даного типу зазнають відомих змін у молекулярній структурі при підвищенні концентрації іонів лужних металів в цементній пасті, що зумовлено відривом головного ланцюга (карбоксилатні групи), який адсорбується на поверхні мінеральних часток цементу, від бічних ланцюгів (прості ефіри). Відповідно, стеричний ефект дії добавок цього типу знижується.

Аналіз результатів впливу КД на основі ПАР даного типу на розвиток міцності лужного цементу (рис. 1в – рис. 4в) підтверджує їх обмежену ефективність в лужних цементах. Так при 50% шлаку КД призводить до підвищення як ранньої, так і марочної міцності цементних паст (рис. 1в). Проте, зі збільшенням вмісту шлаку в

цементі до 88 – 100 % (рис. 3в - рис. 4в) введення добавки не забезпечує зростання міцності цементних систем.

На протипагу до аніоноактивних ПАР ефективність катионоактивних ПАР в складі КД підвищується зі збільшенням вмісту шлаку і, відповідно, лужного компоненту в цементі. Так, при вмісті шлаку 50 % та використанні лужного компоненту у вигляді кальцинованої соди в складі цементу введення добавки не дозволяє подовжити початок тужавлення (рис. 1 а) та розширити індукційний період структуроутворення системи (рис. 1 б), що супроводжується нарощуванням пластичної міцності вже через 20 хв. Проте, зі збільшенням вмісту шлаку і, відповідно, вмісту лужного компоненту в цементі ефективність дії добавки даного типу зростає: подовжується початок тужавлення до 75 хв (рис. 3 - рис. 4) та до 1,5 год розширюється індукційний період із подальшим інтенсивним зростанням пластичної міцності. Найбільший ефект дії за подовженням початку тужавлення (до 100 хв.) та розширенням тривалості індукційного періоду (до 2 год) спостерігається при підвищенні шлаку до 100 % (рис. 3 – рис. 4).

Ефективність дії катионоактивних ПАР пояснюється тим, що збільшення вмісту доменного гранульованого шлаку та лужного компоненту в цементі визначає формування переважно від'ємного поверхневого заряду на границі розділу фаз, та, відповідно, сприяє підвищенню адсорбуючої здатності ПАР з позитивно зарядженим поверхнево-активним іоном. При цьому дані добавки характеризуються значно більшою стійкістю молекулярної структури в гідратаційному середовищі лужних цементів на відміну від найбільш сучасних і ефективних для звичайних клінкерних цементів типу суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатів (аніоноактивних ПАР).

Однак, аналіз кінетики набору міцності цементу свідчить про те (рис. 1 в – рис. 4 в), що незалежно від вмісту шлаку, виду та вмісту лужного компоненту в цементі, використання КД на основі катионоактивних ПАР не забезпечує покращення як ранньої, так і марочної міцності досліджуваних систем. Це пов'язано з тим, що зазначені ПАР характеризуються піноутворенням, що негативно впливає на пористу структуру цементних систем та відповідно знижує їх міцність.

Модифікація лужного цементу КД на основі амфотерних ПАР є неефективною. Так, при вмісті 50 % шлаку введення добавки даного типу не дозволяє подовжити початок тужавлення та розширити тривалість індукційного періоду цементних систем (рис. 1 а, рис. 1 б). Зі збільшенням вмісту шлаку до 88 – 100% та відповідному збільшенні вмісту кальцинованої соди або п'ятиводного метасилікату в цементі

ситуація не змінюється, спостерігається скорочення початку тужавлення та зменшення тривалості індукційного періоду цементних систем (рис. 3 – рис. 4)

Аналіз результатів впливу КД з ПАР даного типу на характеристики розвитку міцності лужного цементу (рис. 1 в – рис. 4 в) свідчить, що незалежно від вмісту шлаку, виду та витрати лужного компоненту в цементі, введення зазначеної добавки призводить до зниження міцності цементних систем, в т.ч. в ранньому віці.

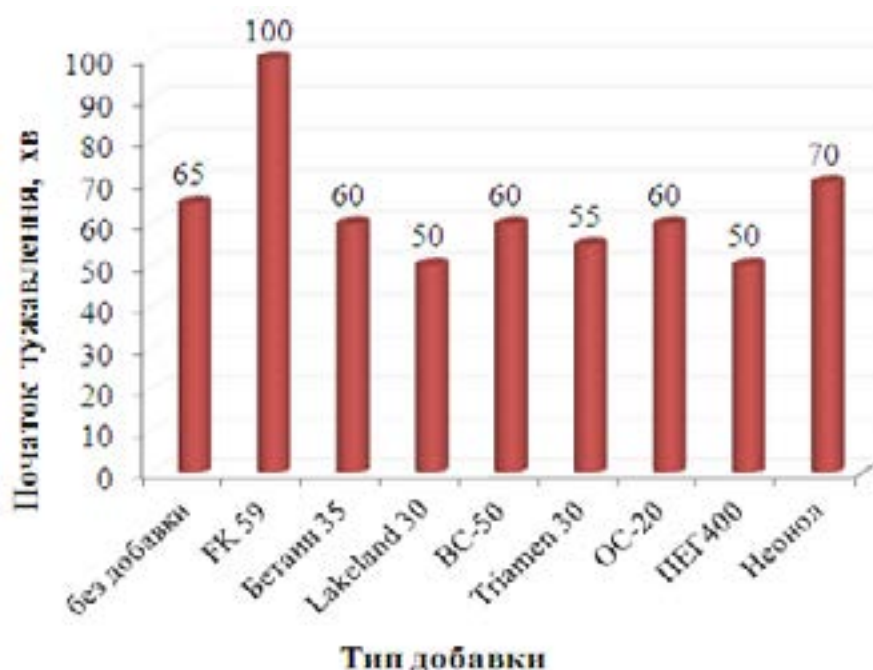
Ефективність модифікації лужного цементу КД *на основі неіоногенних ПАР*, як і для вище означених систем, теж залежить від композиційного складу цементу. Так, при вмісті в цементі шлаку 50 % та кальцинованої соди 2,5 % введення КД з речовинами даного типу не дозволяє подовжити початок тужавлення (рис. 1 а) та, відповідно, розширити тривалість індукційного періоду цементних систем (рис. 1 б). При заміні в складі цементу лужного компоненту на метасилікат натрію початок тужавлення (рис. 2 а) та тривалість індукційного періоду (рис. 2 б) суттєво не розширюються. Однак, при підвищенні вмісту шлаку до 88 % та відповідному збільшенні вмісту лужного компоненту в цементі (рис. 3, рис. 4) ефективність добавки зростає, що супроводжується подовженням початку тужавлення до 70 хв та розширенням тривалості індукційного періоду до 1,5 год. Найбільший ефект

добавки спостерігається при підвищенні вмісту шлаку до 100 % та використанні в якості лужного компоненту кальцинованої соди: початок тужавлення 90 хв (рис. 4 а), тривалість індукційного періоду 2 год.(рис. 4 б).

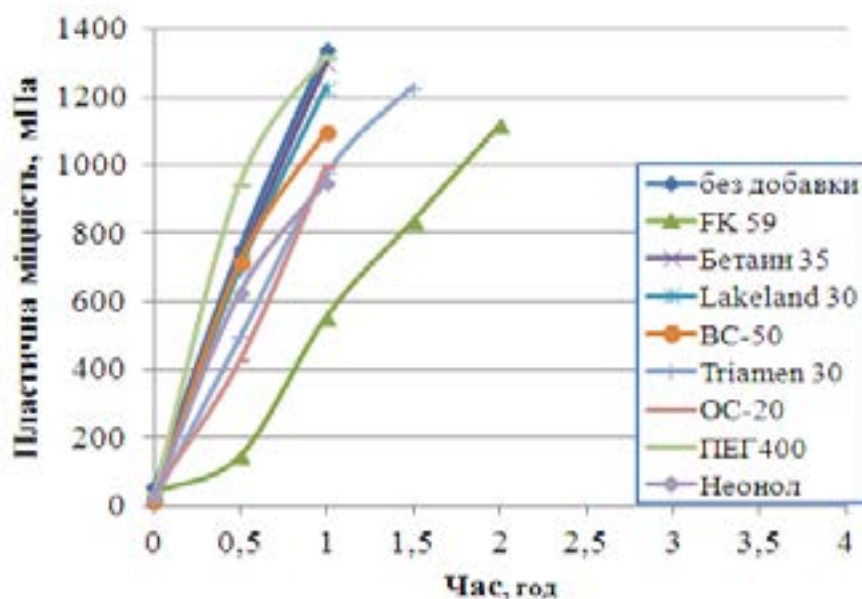
Результати досліджень кінетики набору міцності свідчать про те, що зі зазначеного типу ПАР найбільш ефективною є добавка простого полієфіру «ПЕГ 400», яка сприяє зростанню міцності лужного цементу і тим до більших значень, чим більший вміст шлаку і лужного компоненту в цементі (рис. 1 в – рис 4 в). Проте, незалежно від вмісту шлакової складової, виду та витрати лужного компоненту в цементі, введення добавок цього ж типу, але іншої структури – у вигляді оксидетильованих жирних спиртів («ОС 20») та циклічної («Неонол») – визначає зниження міцності цементу. Це пов'язано з тим, що зазначені ПАР також характеризуються піноутворенням завдяки роботі на поверхні розділу фаз «рідина - повітря», що негативно впливає на порову структуру цементного каменю та відповідно знижує їх міцність.

Таким чином, за визначеними показниками ефективність дії аніоноактивних ПАР в складі комплексної добавки знижується та підвищується роль катіоноактивних та неіоногенних ПАР при збільшенні вмісту шлакової складової та лужного компоненту в ЛЦЕМ.

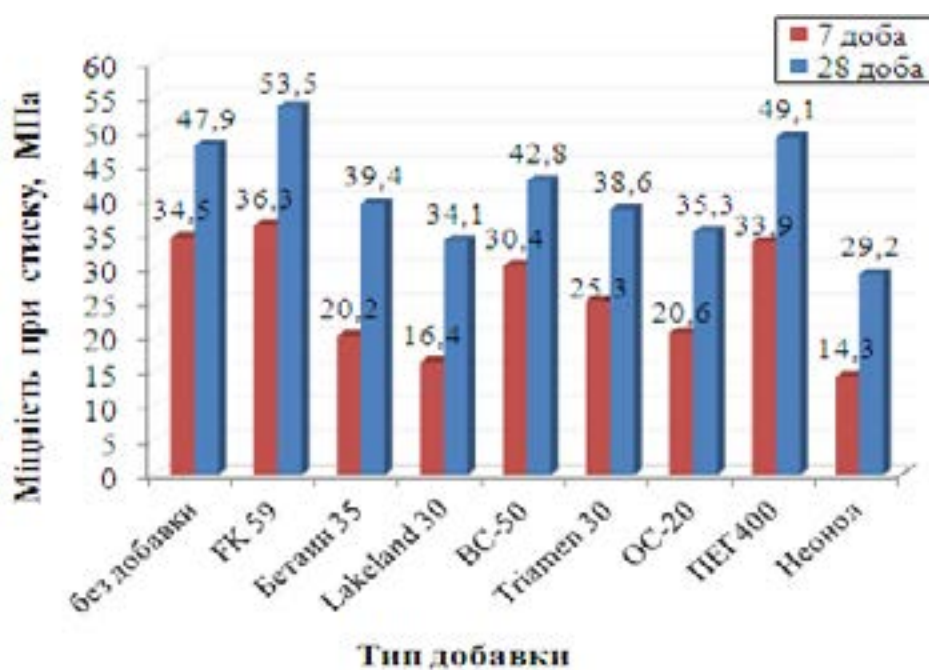
50 % шлаку; 2,5 % Na_2CO_3 ; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 6,5 % 0,8 % ЛСТ



а)



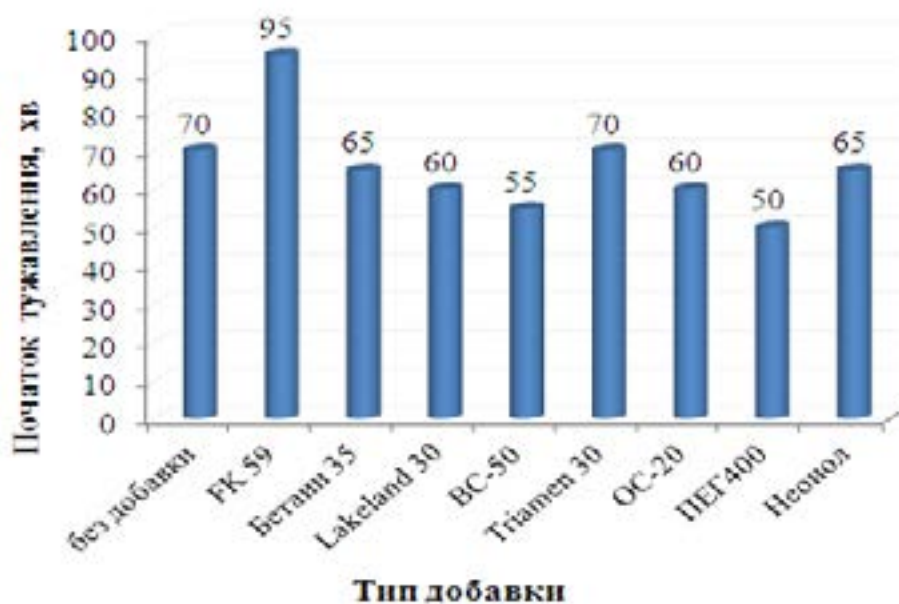
б)



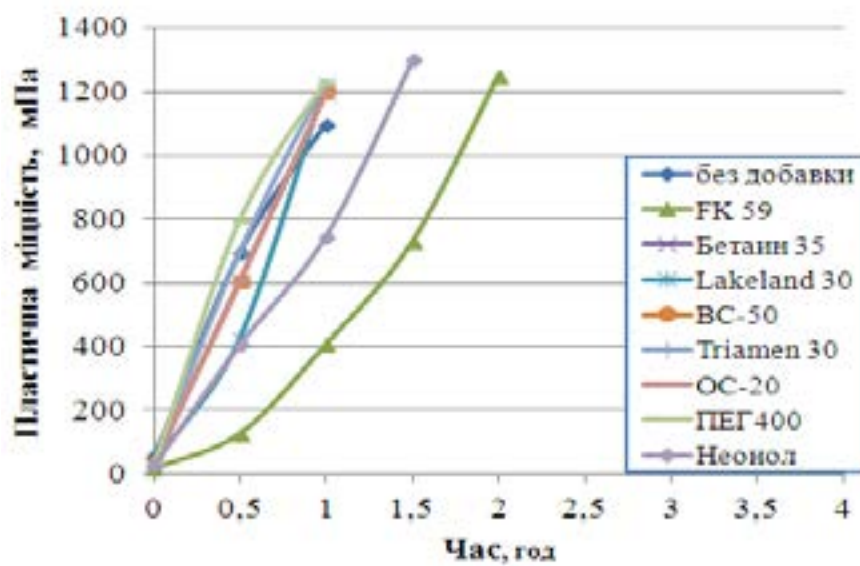
в)

Рис. 1. Початок тужавлення (а), пластична міцність (б) і міцність на стиск (в) ЛЦЕМ складу № 1 (згідно з табл. 1) модифікованого добавками різного типу

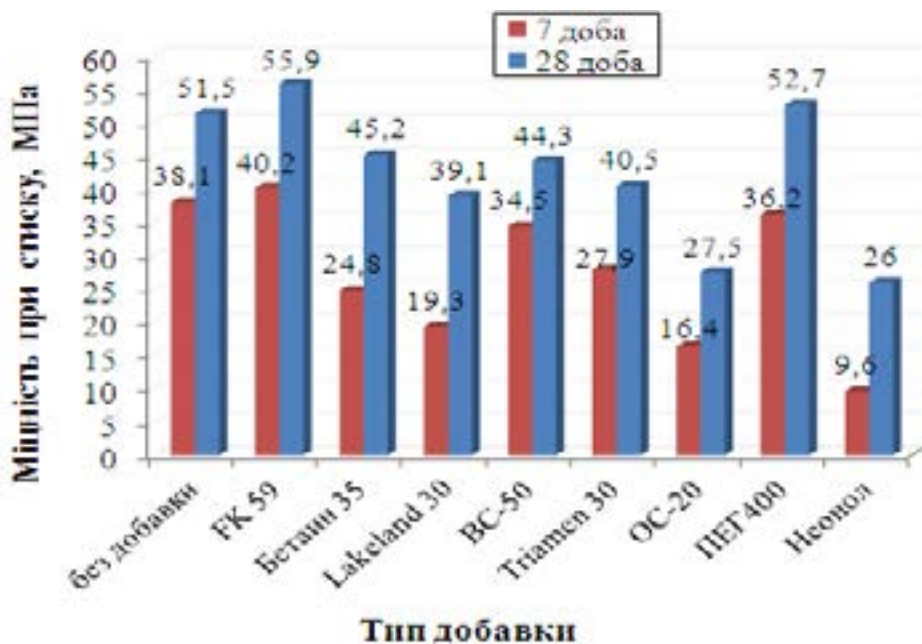
50 % шлаку; 2,5 % Na_2CO_3 ; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 6,5 % 0,8 %



а)

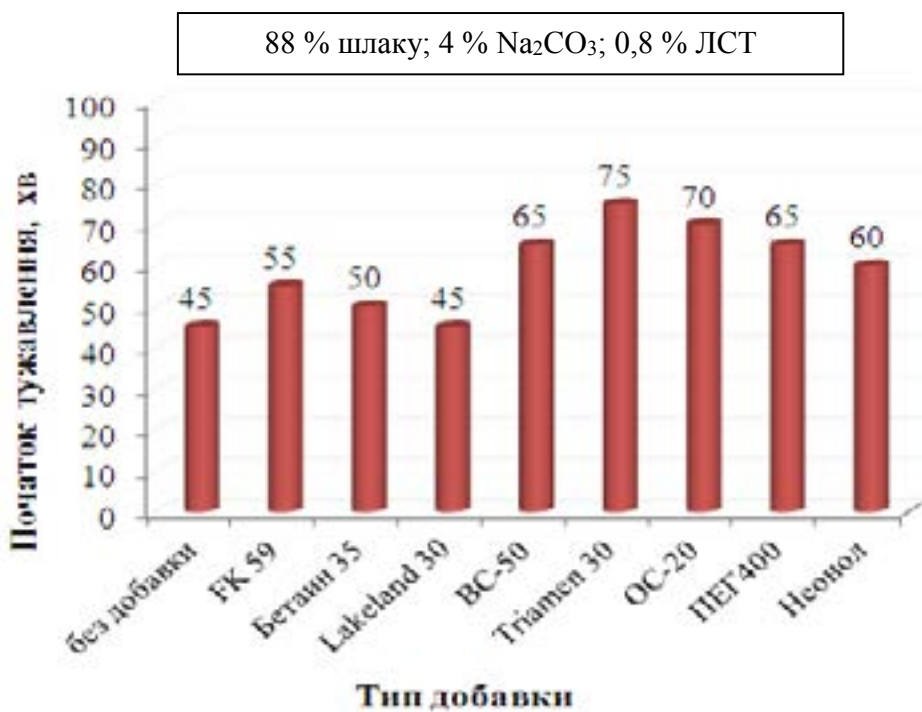


б)

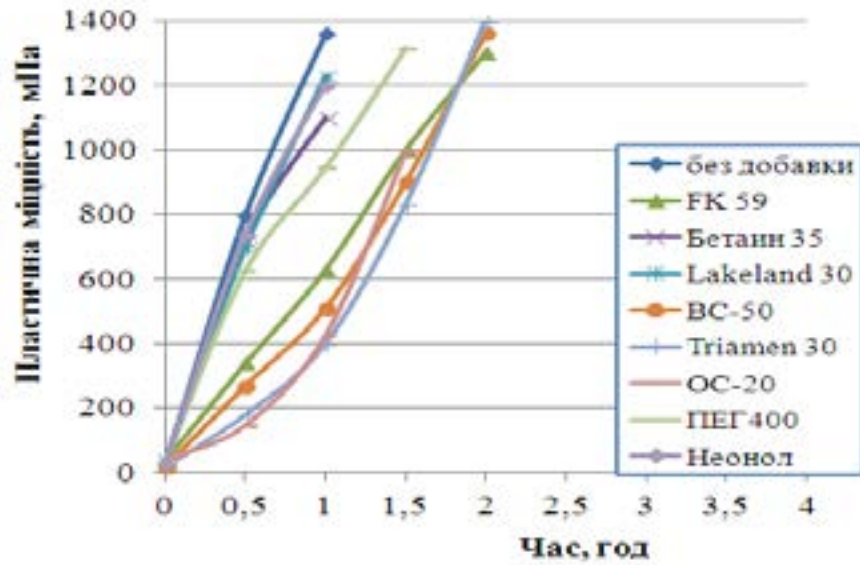


в)

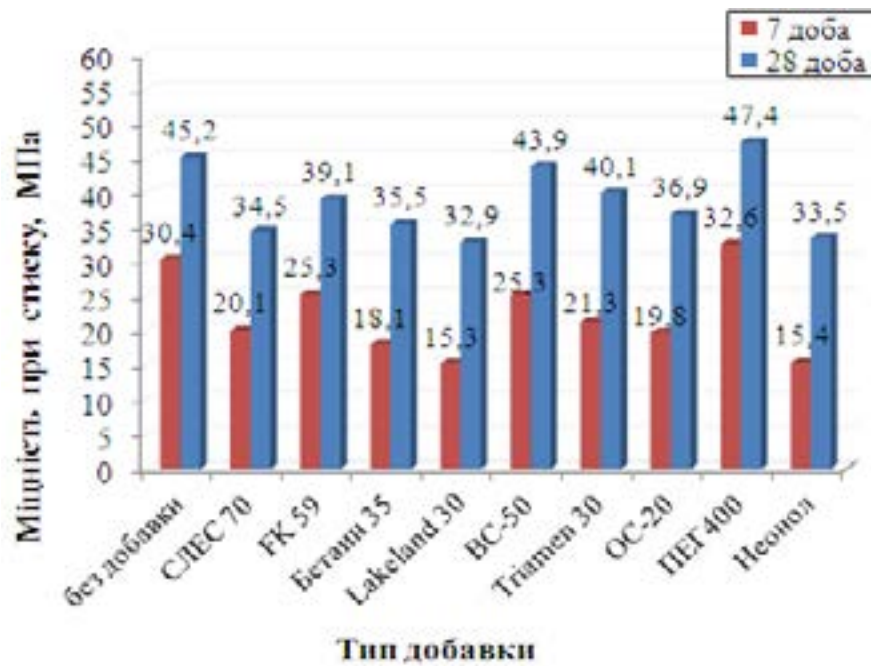
Рис. 2. Початок тужавлення (а), пластична міцність (б), міцність на стиск (в) ЛЦЕМ складу № 2 (згідно з табл. 1) модифікованого добавками різного типу



а)



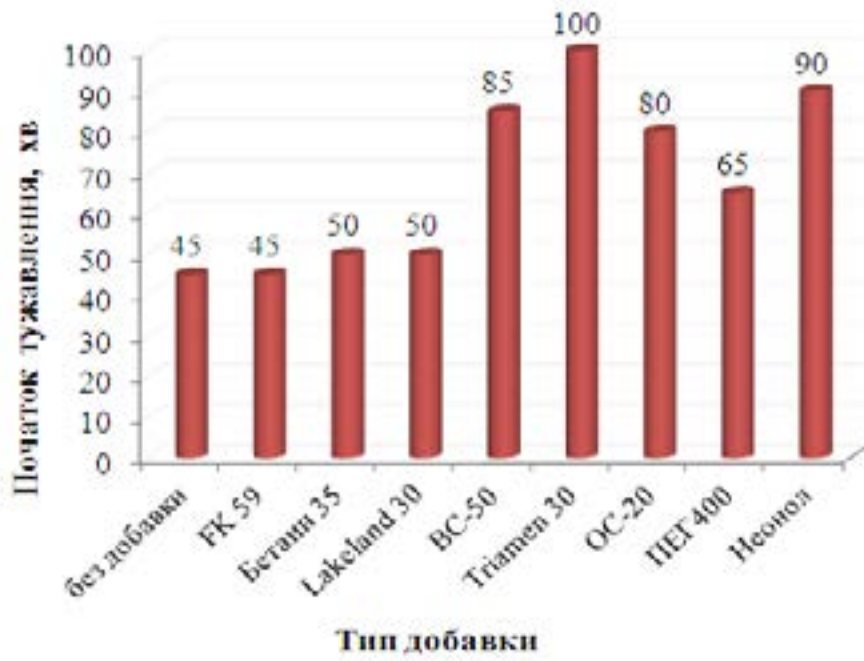
б)



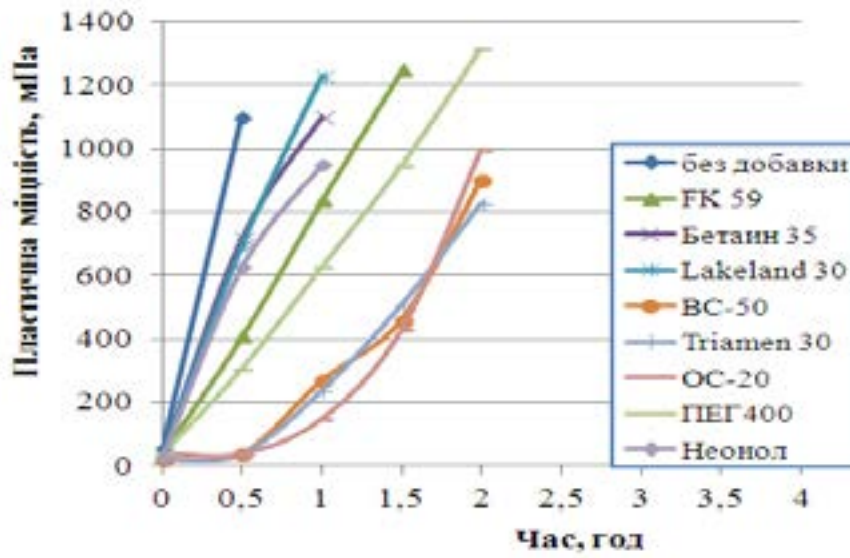
в)

Рис. 3. Початок тужавлення (а), пластична міцність (б), міцність на стиск (в) ЛЦЕМ складу № 3 (згідно з табл. 1) модифікованого добавками різного типу

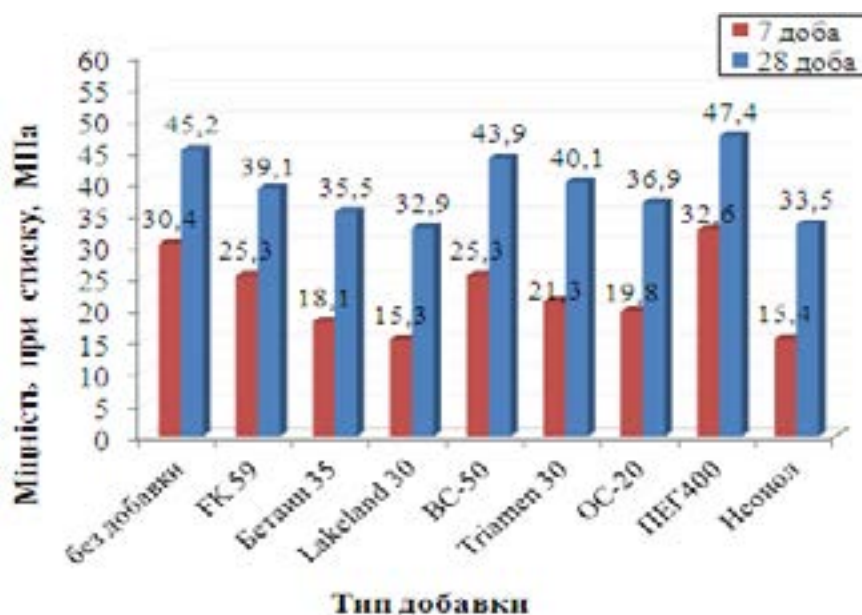
100 % шлаку; 5 % Na₂CO₃; 0,8 % ЛСТ



а)



б)



в)

Рис. 4. Початок тужавлення (а), пластична міцність (б), міцність на стиск (в) ЛЦЕМ складу № 4 (згідно з табл. 1) модифікованого добавками різного типу

Висновки

Ефективність дії ПАР з урахуванням природи основної речовини на строки тужавлення, тривалість індукційного періоду та міцність цементного каменю на основі ЛЦЕМ змінюється в залежності від витрати лужного компоненту, вміст якого визначається співвідношенням між клінкером і шлаком у складі цементу. За визначеними показниками ефективність дії аніоноактивних ПАР у складі комплексної добавки знижується та підвищується роль катіоноактивних та неіногенних ПАР. Крім того, аналіз отриманих результатів досліджень за обраними критеріями ефективності добавок свідчить про те, що при максимальному вмісті шлакової складової та, відповідно, лужного компоненту в цементі використання катіоноактивних ПАР у складі КД є більш ефективним, порівняно з КД на основі неіногенних ПАР, що визначає перевагу використання хімічних добавок, молекули яких дисоціюють у водному розчині і заряд функціональних груп яких є протилежний до заряду мінеральних часток цементу.

References

1. Вильман Ю.А. Технология строительных процессов и возведения зданий/Современные прогрессивные методы. - М., Ассоциация строительных вузов. 2008.

2. Пилипенко О.С., Суруп В.Ю., Пашина Л.Д., Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Руденко І.І. Використання пластифікаторів для зниження витрати цементу в бетонах, які застосовуються у монолітно-каркасному домобудуванні // Будівництво України. - №3, 2003. - С. 44-47.
3. Троян В.В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів: посібник. – Ніжин: ТОВ «Видавництво «Аспект-Поліграф», 2010. – 228 с.
4. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – 2-е изд. - М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
5. Krivenko P. Alkaline cements, concretes and structures: 50 years of theory and practice / P. Krivenko // Proc. of Materials-Research, Production and Utilization, Česka rozvojoва aqentura, o.p.s. – Praha: Aqentura Action M, 2007. – P. 313-331.
6. Ластівка О.В. Модифіковані бетони на основі лужного шлакопортландцементу для монолітного будівництва: Автореф. дис. канд. техн. наук. / КНУБА. – К., 2015. – 21 с.
7. Дворкін Л.Й., Скрипник І.Г. Фізико-хімічні і фізичні методи досліджень будівельних матеріалів.: Навчальний посібник. – Рівне: НУВГП, 2006. – 220 с.