



Рунова Р.Ф.



Руденко І.І.



Константиновський О.П.

**Рунова Р.Ф., доктор технічних наук, професор,
Руденко І.І., кандидат технічних наук, ст. наук. співр., НДІВМ ім. В.Д. Глуховського (КНУБА)
Константиновський О.П., канд. техн. наук, доцент,
Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ, Україна**

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЛУЖНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ В АНКЕРНИХ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШАХ

Класифікація сухих будівельних сумішей модифікованих (СБСМ) для анкерування та вимоги до їх технологічних та фізико-механічних властивостей регламентовані ДБН В.2.6-22 [1] та ДСТУ-П Б В.2.7-126 [2].

ДСТУ-П Б В.2.7-126 класифікує анкерні суміші як матеріал для анкерування дрібних будівельних елементів з металу, деревини, пластмаси в бетоні, у кам'яній або цегляній кладці, цементно-піщаній штукатурці, а також для ремонту тріщин в основах всередині і зовні будівель (АН1). Згідно з даним нормативним документом крупність заповнювача для анкерних сумішей має бути не більше 0,315 мм.

Згідно з ДБН В.2.6-22 суміші для анкерування поділяються на швидкотверднучі (група 34) та високоміцні (група 35) суміші для анкерування та закріплення металевих елементів, що використовуються в облицювальних роботах. Залишок на ситі № 0,315 для сумішей групи 34 складає не більше 10%, для сумішей групи 35 цей показник не регламентується.

Вимоги до реологічних та фізико-механічних властивостей анкерних сумішей згідно з вітчизняними нормативними документами наведено в табл. 1. Для розширення уявлень про сухі суміші для анкерування також вказано вимоги до них згідно з EN 1504-6 [3] і характеристики анкерних сумішей провідних вітчизняних виробників СБСМ.

СБСМ для анкерування класифікуються як матеріали:

- з інтенсивним набором міцності (міцність на розтяг при вигині / міцність на стиск – не менше 2,0/10,0 МПа через 6 год і не менше 2,5/20 МПа через 24 год);
- з високими показниками адгезивних властивостей (міцність зчеплення з сталеві / бетонною основами – не менше 0,5 / 0,8 МПа згідно з ДБН В.2.6-22, міцність на виривання анкера – не менше 100 МПа згідно з ДСТУ Б В.2.7-126 та опір вириванню анкера – не більше 0,6 мм зсуву при навантаженні 75 кН згідно з EN 1504-6);
- зі стабільними фізико-механічними властивостями при впливі експлуатаційних факторів (морозостійкість – не менше 50 циклів згідно з ДСТУ Б В.2.7-126, модуль пружності – 27 ГПа згідно з EN 1504-6).

Реологічні властивості розчинових сумішей регламентуються тільки терміном придатності: не менше 4 хв (згідно з ДБН В.2.6-22) і 5 хв (згідно з ДСТУ Б В.2.7-126). Робочі властивості сумішей визначаються кількістю води замішування, що вказується виробником в інструкції по використанню суміші і забезпечує відповідні регламентовані фізико-механічні властивості розчинів.

Таблиця 1.

Характеристики СБСМ для анкерування вітчизняних виробників

Маркування СБСМ для анкерування (виробник)	АН1	Група 34	Група 35	-	Марефіл (Мареї)	СХ 5 (Ceresit)	А-40 (Siltek)
Нормативний документ, що регламентує вимоги до СБСМ	ДСТУ Б В.2.7-126	ДБН В.2.6-22	ДБН В.2.6-22	EN 1504-6	EN 1504-6	ДСТУ Б В.2.7-126	ДСТУ Б В.2.7-126
Кількість води на 1 кг сухої суміші, мл	-	-	-	-	140 – 164	250 – 330	130 – 150
Термін придатності, хв, не менше	5	4	60	-	60	3	30
Границя міцності на стиск / на розтяг при вигині, МПа, не менше: – через 6 год; – через одну добу; – через 28 діб	10,0 / 2,0 20,0 / 2,5 40,0 / 8,0	12,0 / 2,2 22,5 / 2,6 40,0 / 8,0	40,0 / 3,8 55,0 / 6,5 60,0 / 7,0	більше 80% значення, заявленого виробником	EN 196-1* (20 % води) - 32,0 / 5,5 77,0 / 10,0	12,0 / 2,5 22,0 / - 35,0 / 7,0	- 40,0 / 3,5 60,0 / 7,0
Морозостійкість, циклів, не менше	50	-	-	-	-	100	50
Міцність на виривання анкера, МПа, не менше	100	-	-	-	EN 1881* 25	-	-
Опір вириванню анкера, мм, зсув при навантаженні 75 кН	-	-	-	≤0,6	EN 1881* 0,1	-	-
Міцність зчеплення з основою, МПа, не менше: бетонною сталеві	- -	0,8 0,5	0,8 0,5	- -	EN 1542* 2 -	- -	- -
Модуль пружності через 28 діб, ГПа	-	-	-	-	EN 1542* 27	-	-

Примітка: (*) – нормативний документ, що регламентує методи випробування

Фізико-механічні властивості розчинів (високі показники міцності, інтенсивний набір міцності, морозостійкість) забезпечуються перш за все цементною матрицею. Перспективність використання в якості такої матриці в анкерних розчинах лужних цементів, характеристику яких відображує ДСТУ Б В.2.7-181, обумовлена декількома причинами, серед яких висока рання міцність та стійкість в умовах агресивних середовищ. Використання в складі лужного портландцементу типу ЛЦЕМ ІІ розчинного силікату натрію обумовлено ефектом значного підвищення ступеня гідратації портландцементного клінкеру при зниженні основності гідросилікатів кальцію з одночасним збільшенням ступеня полімеризації кремнекисневих аніонів. Силікат натрію виконує функцію структуроутворюючого компонента з формуванням гідратів в гібридній системі $[Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O] - [CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O]$, що обумовлює ущільнення і зміцнення структури цементного каменю [4, 5].

Основна проблема використання ЛЦЕМ ІІ полягає в занадто швидкому тужавленні, що обумовлено виводом двоводного гіпсу ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) з процесу структуроутворення в початковий період гідратації в результаті обмінних реакцій зі сполуками лужних металів і формуванням сульфатних фаз – арканіту (K_2SO_4), сингеніту ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$), мірабіліту ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), карбонату та гідросилікатів кальцію [6, 7, 8]. Для забезпечення задовільних строків тужавлення необхідно використання добавок зі сповільнюючим ефектом дії. В даних дослідженнях для забезпечення сповільнення тужавлення використано напівводний гіпс ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$), ефективність дії якого в лужному шлакопортландцементі ЛЦЕМ ІУ доведена виконаними раніше дослідженнями [9, 10].

Метою даної роботи є дослідження впливу рецептури на структуроутворення і функціональні властивості лужного портландцементу, модифікованого напівгідратом сульфату кальцію, для подальшого обгрунтованого його використання в анкерних сухих будівельних сумішах.

Матеріали та методи досліджень

– клінкер портландцементний (товарний) виробництва ВАТ «Балцем» рядовий середньоалюмінатний за ДСТУ Б В.2.7-46, питома поверхня Спит = 450 м²/кг (за приладом Блейна);

– метасилікат натрію п'ятиводний $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (МС) згідно вимог ТУ 2145-5225, ТУ 7004-01-2002 в якості лужного компоненту;

– двоводний гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

згідно з ДСТУ Б В.2.7-82:2010;

– напівводний гіпс $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$

згідно з ДСТУ Б В.2.7-104:2000.

Лужний портландцемент отримували шляхом сухого змішування мелених клінкеру і певної фази сульфату кальцію з лужними компонентами у лабораторному лопатевому змішувачі НОВБОРТ. Дозування гіпсу і сполук лужних металів прийнято у відсотках від маси клінкеру.

При помелі клінкеру використано гідрофобізатор «136-41» (кол. ГЖЖ-94) для інтенсифікації помелу, запобігання сорбції вологи з повітря і збереження властивостей цементу.

Визначення термінів тужавлення цементів виконували згідно з ДСТУ Б В.2.7-185:2009, міцності на згин і стиск згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009.

Оптимізацію складу лужного портландцементу проводили за допомогою методів математичного планування експерименту, розрахунки здійснювали в програмному середовищі Statistica 7.0.

Фазовий склад вихідних речовин і продуктів гідратації досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу.

Результати досліджень

При використанні двофакторного плану експерименту в якості змінних факторів прийнято: X_1 – вміст МС, % від маси клінкеру та X_2 – вміст напівводного гіпсу, % від маси клінкеру.

Нульовий рівень та рівні варіювань цих факторів наведено в таблиці 2.

Таблиця 1.

Інтервал зміни факторів

Фактори, вигляд	Рівні варіювання	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		-1	0	1	
вміст МС, % від маси клінкеру	кодований	-1	0	1	
вміст напівводного гіпсу, % від маси цементу	кодований	-1	0	1	

При реалізації плану експерименту побудовані поверхні відгуку зміни значень критеріїв: початку тужавлення ($P_{туж}$), міцності на стиск та міцності на розтяг при вигині на 2 добу ($R_{ст 2}$, $R_{виг 2}$), 7 добу ($R_{ст 7}$, $R_{виг 7}$) і 28 добу ($R_{ст 28}$, $R_{виг 28}$) (рис. 1).

Для порівняння властивостей цементу в якості аналогу (склад А) отримали сумісним помелом клінкеру 100 % і двоводного гіпсу 4 % цемент ПЦ І-400Р.

Аналіз поверхні відгуку показника початку тужавлення від змінних факторів (рис.1) свідчить, що максимальне його значення 45 хв забезпечується при вмісті МС в межах 1 % та напівводного гіпсу 8 %. Збільшення вмісту МС від 1 % до 7% та вмісту напівводного гіпсу від 8 % до 10 % призводить до скорочення початку тужавлення з 45 хв до 8 хв.

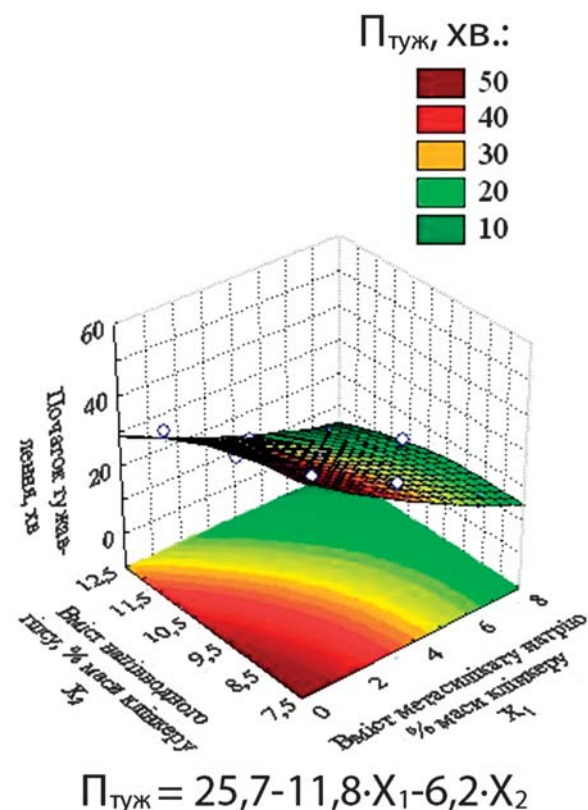


Рис.1. Поверхні відгуку показника початку тужавлення лужного цементу досліджуваних складів

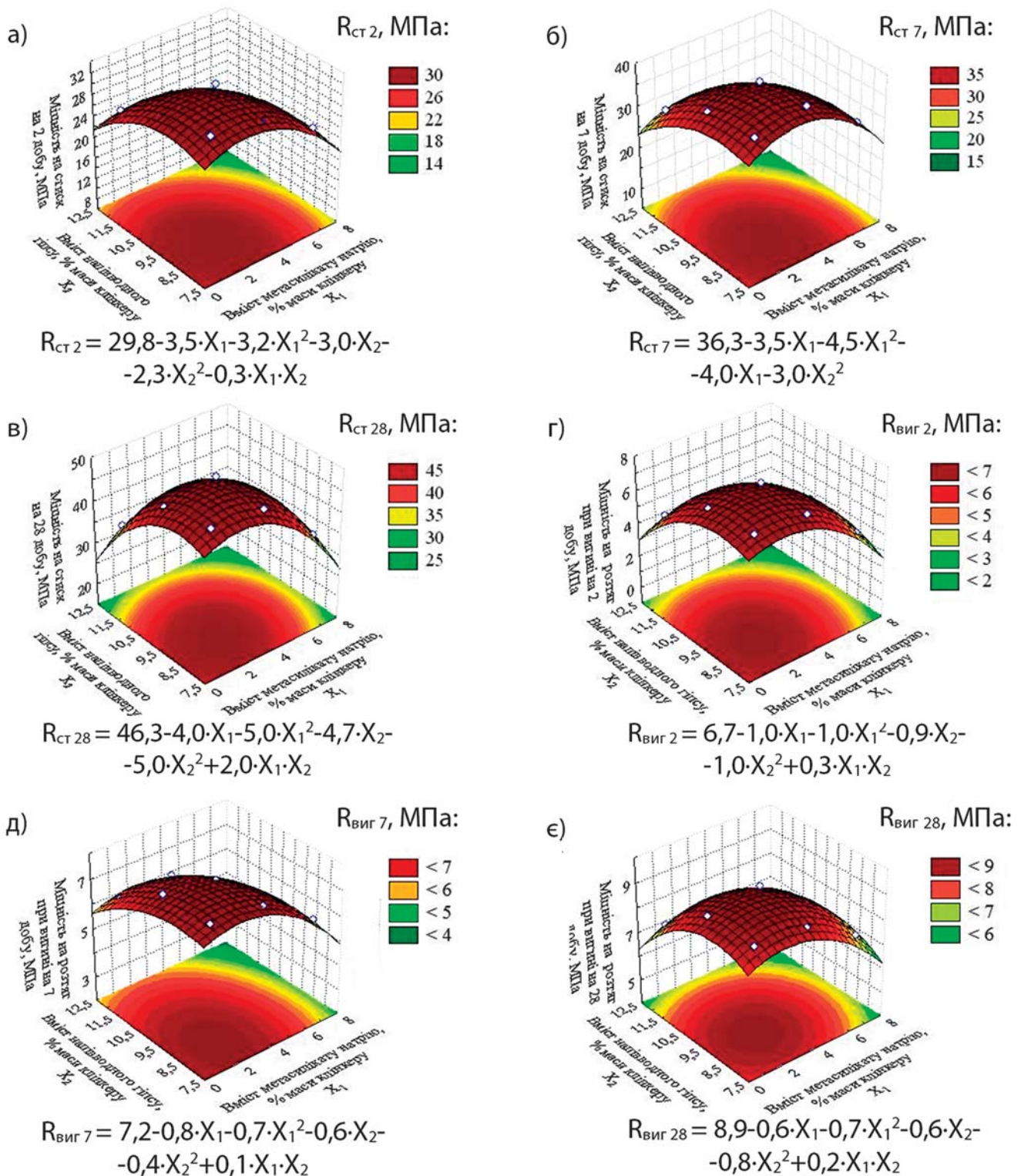


Рис.2. Поверхні відгуку показника міцності на стиск лужного цементу досліджуваних складів на 2 добу (а), 7 добу (б) і 28 добу (в) та міцності на розтяг при вигині на 2 добу (г), 7 добу (д) і 28 добу (е) в залежності від змінних факторів

Крім того, при вмісті 7 % МС та (8-12) % напівводного гіпсу інтервал часу між початком і кінцем тужавлення складає (5-6) хв, що значно ускладнює використання цементу зазначених складів.

Аналіз поверхні відгуку показників міцності на стиск від змінних факторів (рис. 2) свідчить, що при збільшенні вмісту МС з 1 % до (2,2-2,7) % та напівводного гіпсу з 8 % до (8,7-9,2) % спостерігається ріст міцності на стиск із забезпеченням значень: на 2 добу – 32 МПа (рис. 2 б), на 7 добу – 39 МПа (рис. 2 в) і на 28 добу – 49 МПа (рис. 2 г). Подальше збільшення вмісту МС до 7 % та вмісту напівводного гіпсу до 12 % супроводжується зменшенням міцності лужного портландцементу на 2, 7 і 28 добу в межах (39-46) %. При цьому міцність аналогу (склад А) становить: на 2 добу – 22 МПа, на 7 добу – 30 МПа, на 28 добу – 45 МПа.

Таким чином, міцність на стиск лужного портландцементу оптимального складу перевищує міцність аналогу після 2 діб

тверднення на 45 %, після 7 діб – на 30 %, після 28 діб – на 6 %. Отже різниця між показниками міцності на стиск лужного і звичайного портландцементу є найбільш суттєвою на ранніх термінах тверднення.

Зміна міцності на вигин (рис. 2) підпорядковується тим же закономірностям, що і міцність на стиск.

За наведеними властивостями цемент наведеної рецептури при використанні в якості уповільнювача тверднення напівводного сульфату кальцію ідентифіковано як ЛЦЕМ ІІ-500 згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-181.

Коефіцієнт крихкості портландцементу ПЦ І-400Р, розрахований як відношення міцності на розтяг при вигині до міцності на стиск, становить на 2 добу – 0,19, на 7 добу – 0,19, на 28 добу – 0,16 проти значень для лужного цементу ЛЦЕМ ІІ-500 – 0,22, 0,23 і 0,22, відповідно. Більші значення у порівнянні з аналогом свідчать про більшу здатність чинити опір вигину при

пружній деформації. Отже, лужний портландцемент характеризується меншим значення модуля пружності у порівнянні з портландцементом.

Формування наведених властивостей цементу є перш за все результатом фізико-хімічних процесів структуроутворення, в яких задіяні фази портландцементного клінкеру в присутності метасилікату натрію та напівводного гіпсу.

Так, тверднення портландцементу складу А (ПЦ І-400Р) протягом 7 та 28 діб супроводжується утворенням (рис. 3а, 3б, кр. 1) портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ кристалізація якого ідентифікується рефлексами ($d = 0,492; 0,263; 0,193; 0,179; 0,169$ нм), гідросилікатів кальцію (ГСК) $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ типу CSH(I) ($d = 0,98; 0,307; 0,28; 0,2; 0,183$ нм) і $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ типу $\text{C}_2\text{SH(II)}$ ($d = 0,98; 0,307; 0,285; 0,28; 0,241; 0,201; 0,183; 0,156$ нм), а також еtringіту $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,973; 0,56; 0,388; 0,256; 0,221$ нм). Таким чином, склад продуктів гідратації відповідає класичним уявленням про тверднення клінкерного портландцементу.

При гідратації досліджуваного лужного цементу протягом 7 діб (рис.3 а, 3 б, кр.2) відсутній портландит, що є характерною його особливістю у порівнянні з клінкерним цементом. Поряд з цим в системі відбувається формування гідросилікатів (ГСК) пониженої основності типу CSH(B) ($5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) ($d = 0,98; 0,307; 0,28; 0,2; 0,183; 0,196$ нм), ксонотліту ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) ($d = 0,307; 0,285; 0,27; 0,236; 0,222; 0,204; 0,198; 0,185; 0,174; 0,160$ нм), ріверсайдіту ($5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($d = 0,552; 0,299; 0,28; 0,194$ нм), гіроліту ($2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) ($d = 0,424; 0,384; 0,336; 0,265; 0,209; 0,188$ нм) і лужного гідроалюмосилікату (цеолітоподібної фази) – гідронефеліну $\text{NaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,76; 0,46; 0,293; 0,284; 0,279; 0,260$ нм), що визначає підвищення міцнісних характеристик цементного каменю і корелює з результатами досліджень [5, 11]. Зменшення основності ГСК супроводжується змінами їх морфології з пластинчато-призматичної на ниткоподібну-волокнисту форму, що визначає збільшення міцності на розтяг при вигині та, відповідно, значень коефіцієнту крихкості, тобто показників, що відповідають за адгезивні властивості будівельних розчинів.

При гідратації лужного портландцементу напівводний гіпс на відміну від двоводного не приймає участь в обмінних реакціях з лужним компонентом, а взаємодіє з трикальцієвим алюмінатом з утворенням еtringіту $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,973; 0,56; 0,388; 0,256; 0,221$ нм), котрий утворює оболонку навколо зерен C_3A , що і відбивається на зміні початку тужавлення. Поряд з

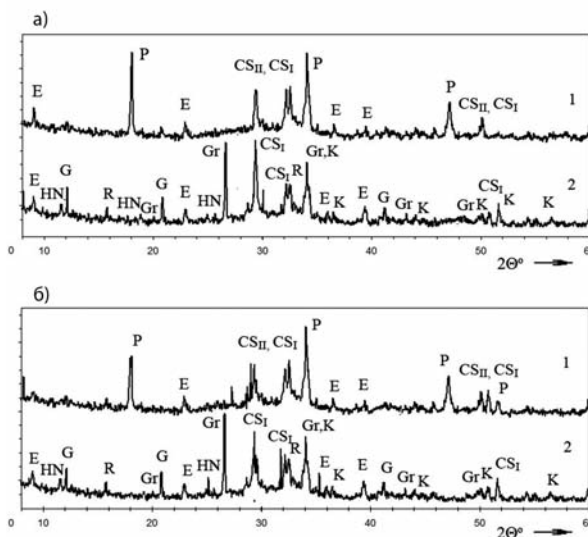


Рис.3. Рентгенограми продуктів гідратації цементів протягом 7 (а) і 28 (б) діб: 1 – портландцемент складу А (ПЦ І-400Р); 2 – лужний портландцемент.

Умовні позначення: P – портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$),
CSII – гідросилікати кальцію CSH(II) ($5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$),
CSI – гідросилікати кальцію $\text{C}_2\text{SH(II)}$ ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$),
K – ксонотліт ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$),
R – ріверсайдіт ($5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$),
GR – гіроліт ($2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$),
HN – гідронефелін ($\text{NaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
G – гіпс двоводний ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
E – еtringіт ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)

цим відбувається перехід напівводного гіпсу в двоводний ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), присутність якого підтверджується рефлексами $d = 0,77; 0,43; 0,307; 0,207$ нм.

Фазовий склад продуктів гідратації після 7 діб (рис. 3а) і 28 діб (рис. 3б) суттєво не змінюється, що відповідає виявленій інтенсивності його раннього структуроутворення.

Заключення

Таким чином, отримані результати свідчать, що лужний цемент в системі «портландцементний клінкер – метасилікат натрію – напівводний гіпс» завдяки фазовому складу і морфології гідратних новоутворень характеризується швидким набором і підвищеними показниками міцності, підвищеними пружно-пластичними властивостями, ущільненням мікроструктури, що є передумовами для високих показників функціональних властивостей мезоструктури будівельного розчину і визначає перспективу використання такого цементу в якості основи для анкерних сухих будівельних сумішей.

Література:

1. ДБН В.2.6-22-2001 Улаштування покриттів із застосуванням сухих будівельних сумішей.
2. ДСТУ-П Б В.2.7-126:2011 Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови.
3. EN 1504-6:2006 Products and systems for the protection and repair of concrete structure. Definitions, requirements, quality control and evaluation of conformity. Part 6. Anchoring of reinforcing steel bar.
4. Щелочные и щелочно-щелочноеземельные гидравлические вяжущие и бетоны / Под ред. Глуховского В. Д. К.: Вища школа, 1979. – 232 с.
5. Krivenko P.V., Petropavlovskii O.N., Blazhish A.R. Super quick hardening alkali-activated cements / First Intern. Conf. on Advances of Chemically-activated Materials (CAM' 2010 – China), May 9-12, 2010, Jinan, Shandong, China. – P. 79-86.
6. Безгипсовый портландцемент с добавкой поташа для зимнего бетонирования / [Шпынова Л.Г., Саницкий М.А., Шийко О.Я., Иванова О.С.] // «Бетон и железобетон», 1988. – №3. – С. 21-23.

7. Эффективность применения рядового и безгипсового портландцементов с добавками поташа при зимнем бетонировании / [Шпынова Л.Г., Саницкий М.А., Шийко О.Я., Костюк П.Я.] // «Строительство и архитектура», 1985. – №10. – С. 65-69.

8. Эффективные быстротвердеющие безгипсовые портландцементы / [Саницкий М.А., Соболев Х.С., Шевчук Г.Я., Лоскутов Ю.А., Шевчук Г.Я.] // «Цемент», 1989. – №8. – С. 16-17.

9. Роль сульфата кальция у формуванні властивостей лужного шлакопортландцементу / [Гоц В.І., Рунова Р.Ф., Гавриш О.М., Руденко І.І., Ластівка О.В.] // Науково-технічний збірник «Будівельні матеріали, виробництво і санітарна техніка». – Київ: НДІБМВ, 2013. – Вип. 48. – С.20-25.

10. Щелочной шлакопортландцемент с содержанием гипса разных модификаций / [Гоц В.И., Рунова Р.Ф., Руденко И.И., Ластивка О.В.] // Цемент и его применение. – 2013. – №5. – С. 110-113.

11. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы / Кривенко П.В. – К.: Будівельник, 1993. – 224 с.