

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА МІЦНІСТЬ МОДИФІКОВАНИХ МУЛЬТИМОДАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ

**Саницький М.А., д.т.н., проф., Кропивницька Т.П., к.т.н.,
Кіракевич І.І., к.т.н., Русин Б.Г., м.н.с.**

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

В умовах зростаючих вимог до охорони навколишнього середовища виробництво цементів з підвищеним вмістом мінеральних добавок з кожним роком поступово зростає, а чистоклінкерні цементи повинні розглядатися як цементи спеціального призначення. Заміна частини найбільш енергоємної складової портландцементу - клінкеру - активними мінеральними добавками та наповнювачами вносить позитивний вклад в збереження невідновлюваних природних ресурсів та зменшує викиди шкідливих речовин в атмосферу [1].

У пошуках екологічних та структурно-логічних шляхів заміни клінкеру постає питання розгляду впливу вторинних компонентів у складі композиційних цементів на їх властивості. Значний потенціал для оптимізації полягає в переривчастому гранулометричному складі. Відповідно до цього підходу компонується мультимодальні композиційні цементи [2]. При цьому класи з різними максимумами зерен повинні бути розділені між собою, що створює можливість використовувати різні матеріали для окремих фракцій зерен. У результаті ставиться класична задача оптимізації з точки зору потенціалу раннього і кінцевого набору міцності, необхідних і доступних розмірів зерен, впливу компонентів на реологію, а також вартість компонентів, включаючи їх підготовку. В зв'язку з тим, значний практичний інтерес представляє розроблення мультимодальних композиційних цементів, які отримуються за рахунок системного поєднання портландцементів з різного роду ультрадисперсними добавками.

Узагальнення результатів досліджень в області будівельного матеріалознавства свідчить [3-6], що підвищення ефективності будівельних композитів на основі високорухливих сумішей, які забезпечують покращені будівельно-технічні властивості, досягається шляхом модифікування мультимодальних композиційних цементів комплексними хімічними добавками поліфункціональної дії.

Виявлення нових характеристик складових мультимодальних композиційних систем «цемент – ультрадисперсна активна мінеральна до-

бавка – суперпластифікатор» на рівні енергетичного стану мікрочастинок, а також їх впливу на коагуляційні явища дозволяє забезпечити тверднення в'язучих з урахуванням можливостей їх модифікування в напрямку покращення властивостей будівельного композиту. Тому дослідження впливу дисперсності мінеральних добавок у комплексі із суперпластифікаторами на процеси гідратації та структуроутворення композиційних цементів, досягнення високих показників їх міцності у всі терміни тверднення та одержання високофункціональних бетонів та будівельних розчинів на їх основі є надзвичайно актуальним.

На даній основі можна сформулювати принцип досягнення високої ранньої та марочної міцності цементів за допомогою ультрадисперсних активних мінеральних добавок. Реакційно-хімічна активність мінеральних добавок повинна відповідати високому рівню їх вільної поверхневої енергії. Активні мінеральні добавки із вищою питомою поверхнею та реакційно-хімічною активністю більшою мірою сприяють підвищенню міцності порівняно з добавками нижчої активності. Використання мінеральних добавок з питомою поверхнею, більшою від цементу, призводить до зростання поверхні всієї системи з відповідним збільшенням об'єму фізично зв'язаної води в суміші, що сприяє покращенню її реологічних властивостей та ущільненню затверділого бетону. Частинки наноструктурного рівня з високою поверхневою енергією ще більш істотно впливають на синтез міцності таких систем.

Ефективність такої ідеї полягає у максимальному розкритті ролі ультрадисперсних мінеральних компонентів різного генезису у складах полікомпонентних цементуючих матеріалів, що забезпечать направлену дію на процеси структуроутворення для формування щільної мікроструктури цементного каменю шляхом зв'язування портландиту в гідросилікати та гідроалюмінати кальцію, регулювання утворення топохімічного еtringіту та прискорення пуцоланової реакції в неклінкерній частині системи для одержання будівельних розчинів та бетонів з заданими будівельно-технічними характеристиками. При використанні фракцій мінеральних добавок та наповнювачів з підвищеною поверхневою енергією у цементуючих матеріалах з'являється значна площа розділу фаз, що забезпечуватиме їх фізико-хімічну та механо-хімічну активність, внаслідок чого можуть принципово змінюватися процеси структуроутворення і синтезу міцності.

Особливе значення має дана концепція для технології сучасного монолітного бетонування, актуальною проблемою якого є одержання бетонів з високими технологічними і експлуатаційними властивостями при мінімальних енергетичних, матеріальних і трудових затратах. Слід відзначити, що одержання високофункціональних бетонів, як правило,

забезпечується за рахунок підвищеного вмісту високомарочних алітових цементів. В той же час, в результаті гідролізу алітової фази таких портландцементів утворюються гексагональні пластинчасті кристали портландиту, що зумовлюють блочно-ритмічну мікроструктуру і в значній мірі забезпечують отримання ранньої та марочної міцностей, проте такі блоки портландиту обмежують приріст міцності цементного каменю з віком тверднення [7, 8].

Одним із методів інтенсифікації тверднення високофункціонального бетону в ранній період є застосування ультрадисперсних мінеральних добавок та мікронаповнювачів, які доповнюють гранулометричний склад портландцементу та ущільнюють структуру цементної матриці. Введення ультрадисперсних мінеральних добавок забезпечує оптимальний розподіл твердих частинок в системі, створює сприятливі умови для мінімізації внутрішнього тертя та збільшення пріятливості при однаковому водовмісті. Крім того, високодисперсні добавки виявляють роль жорстких стабілізаторів відносно частинок портландцементу, що перешкоджає їх коагуляції та забезпечує стабілізаційний ефект.

Модифіковані мультимодальні композиційні цементы, одержані шляхом поєднання портландцементу, комплексних хімічних добавок поліфункціональної дії та раціонального підбору ультрадисперсних мінеральних компонентів різних груп, забезпечують реалізацію наступних ефектів: висока щільність упакування зерен цементуючої системи (фізична оптимізація); пуцоланова реакція при використанні високоактивних мінеральних добавок (хімічна оптимізація); збільшення зчеплення між цементною матрицею та заповнювачем (оптимізація мезоструктури), що має вирішальне значення для одержання високофункціональних бетонів та будівельних розчинів з необхідними будівельно-технічними властивостями [9-11].

У якості мікронаповнювачів практичний інтерес представляє використання ультрадисперсного кварцового піску та золи-винесення, які виступають підкладкою для утворення поверхневих та контактних гідратних новоутворень. Підвищена кількість ультрадисперсних фракцій у цементній системі значно підвищує ефективність дії суперпластифікаторів та забезпечує зменшення їх вмісту.

Для визначення ступеня додаткової активної поверхні розділу фаз мінеральних компонентів введений коефіцієнт поверхневої активності, який оцінюється відношенням площі поверхні частинок до їх об'єму. Коефіцієнт поверхневої активності частинок кварцового піску розміром 227,768 мкм складає 0,026 мкм⁻¹; піску, активованого протягом 15 хв, розміром частинок 0,968 мкм – 6,19 мкм⁻¹; золи-винесення розміром

2,509 мкм – 2,39 мкм⁻¹; активованої золи-винесення протягом 15 хв, розміром частинок 0,790 мкм – 7,59 мкм⁻¹. При надтонкому подрібненні число атомів в об'ємі частинки добавки близьке до числа атомів, що знаходяться на його поверхні. Поверхнева енергія наближається до об'ємної, а поверхневі атоми суттєво впливають на властивості ультрадисперсних добавок. Встановлено, що диференційний коефіцієнт поверхневої активності (K_{isa}^{max}), що визначається, як добуток коефіцієнта поверхневої активності на вміст кожної фракції матеріалу, для ультрадисперсних золи-винесення та кварцового піску є у 3,8...4,0 рази вищий від значення аналогічного показника ПЦ І-500 (рис. 1), що свідчить про високу поверхневу енергію ультрадисперсних частинок мінеральних добавок. При надтонкому подрібненні зростає поверхня розділу фаз, яка володіє визначеним запасом вільної поверхневої енергії, що може прискорювати хімічні реакції, тобто виявляти каталітичну дію.

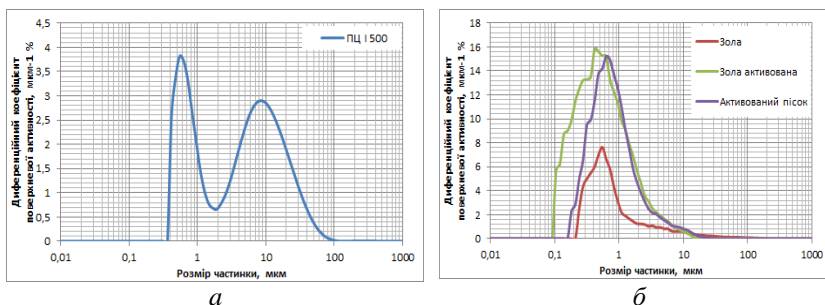


Рис. 1. Диференційний коефіцієнт поверхневої активності ПЦ І-500 (а) та ультрадисперсних мінеральних добавок (б)

Згідно ДСТУ Б В. 2.7-187-2009 проведені випробування мультимодального композиційного портландцементу, модифікованого ультрадисперсними мінеральними добавками та полікарбоксилатами. Такий модифікований портландцемент характеризується розпливом стандартного конуса РК=160 мм, що забезпечує технологічний ефект. При цьому рання міцність зростає на 7%, а марочна – на 4,5% порівняно з ПЦ І-500. Значний водоредукуючий ефект ($\Delta B/C=35,9\%$; РК=110 мм) забезпечує високі значення ранньої ($R_{ct}^2=43,5$ МПа) та стандартної ($R_{ct}^{28}=73,2$ МПа) міцностей (технічний ефект). За результатами випробувань портландцементів згідно з EN 196 (В/Ц=0,50) встановлено, що із забезпеченням пластифікуючого ефекту ($\Delta РК=62,5\%$) рання міцність зростає в 1,8 рази, а стандартна міцність становить $R_{ct}^{28}=54,7$ МПа. За рахунок водоредукуючого ефекту марочна міцність модифікованого портландцементу досягає 82,3 МПа.

Декоративні мультимодальні композиційні цементи для будівельних розчинів одержані на основі портландцементів, високоактивних мінеральних добавок світлих відтінків (метакаолін, мікрокремнезем та ін.), карбонатного мікронаповнювача в різних співвідношеннях. Оптимізовані склади декоративних мульти-модальних композиційних цементів для будівельних розчинів з підвищеним вмістом ультрадисперсних мінеральних добавок і наповнювачів відповідають в'язучим типу БЦБР 200, БЦБР 300 і БЦБР 350. Згідно з даними гранулометричного аналізу для декоративного композиційного цементу ($S_{\text{пит}}=820 \text{ м}^2/\text{кг}$) вміст фракцій $\emptyset 1$; $\emptyset 10$; $\emptyset 20$ і $\emptyset 60$ мкм становить відповідно 8,0; 36,8; 52,2; 76,9 %, а розмір зерен D10; D50 і D90 відповідає 1,32; 18,86; 111,0 мкм. Максимум на диференційній кривій розподілу зерен відповідає розміру 34 мкм. Максимальне значення $K_{\text{isa}}^{\text{max}}=5,0 \text{ мкм}^{-1} \text{ об.}\%$ досягається для фракції 0,6 мкм, а для фракції 5 мкм цей коефіцієнт у 5 разів менший і при подальшому зростанні розміру частинки суттєво зменшується. Характерно, що частинки розміром до 10 мкм складають всього 35 мас.%, а їх вклад в питому поверхню перевищує 90%, при цьому основний внесок у розвиток питомої поверхні вносять частинки розміром до 3 мкм.

Дослідженнями мікроструктури та фазового складу з використанням методу скануючої електронної мікроскопії встановлено, що для портландцементного каменю без добавок ($B/C=0,50$; $PK=230 \text{ мм}$) основними гідратними фазами через 7 діб тверднення є голчасті кристали еtringіту та гексагональні кристали портландиту, що внаслідок спайності по площинах (0001) значно обмежують приріст міцності (рис. 2,а). Цементний камінь, модифікований ультрадисперсними активними мінеральними добавками та мікронаповнювачами, характеризується щільною мікроструктурою із переважаанням низькоосновних гідросилікатів кальцію, дрібнокристалічного еtringіту та пониженим вмістом портландиту (рис. 2, б). Взаємодія активного оксиду алюмінію ультрадисперсної золи-винесення з кальцієм гідроксидом та двоводним гіпсом в неклінкерній частині в'язучого за рахунок топохімічних реакцій призводить до утворення вторинного дрібнокристалічного еtringіту, що забезпечує ущільнення та приріст міцності портландцементної композиції. Значна частина гідратів кольматує пори цементного каменю, зумовлюючи формування дрібнодисперсної мікропористої структури зі зменшенням протяжності капілярів та відкритої пористості.

На основі модифікованих мультимодальних композиційних цементів розроблені суміші для високофункціональних бетонів ($C=480 \text{ кг/м}^3$), які мають здатність до самоущільнення. При цьому ультрадисперсні мінеральні добавки підвищують ефективність дії суперп-

ластифікаторів і, навпаки, останні сприяють позитивній дії мінеральних компонентів на структуру бетонної суміші та бетону. Оцінкою питомої міцності встановлено, що високофункціональні бетони характеризуються швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,63$) та класом за міцністю на стиск В60-В65, а також підвищеною корозійною стійкістю ($KC_6=1,1$), водонепроникністю (W20), морозостійкістю (F400), атмосферостійкістю, пониженими деформаціями усадки (0,12 мм/м через 28 діб тверднення в повітряно-сухих умовах).

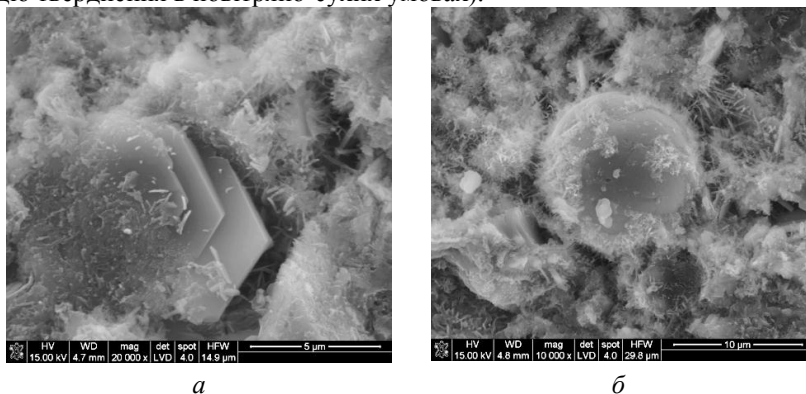


Рис. 2. Мікроструктура алітового портландцементного каменю (а) та каменю на основі мультимодального композиційного портландцементу (б) через 7 діб гідратації

Висновок

Розширення споживання мультимодальних композиційних цементів як складових цементуючих матеріалів нового покоління стає можливим за рахунок корінних змін у технології цементів. Використання таких в'язучих матеріалів дає можливість регулювати основні будівельно-технічні властивості високофункціональних бетонів та будівельних розчинів.

Summary

Multimodal composite cements modified with complex organo-mineral additives of polyfunctional action based on superplasticizers of new generation and ultrafine components provide the ability to detect conditions of the most full realization of binding properties potential of the cementitious systems.

Література

1. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.Є. Модифіковані композиційні цементы. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2010. – 132 с.
2. Wolter A., Palm S. Current development of multicomposite cements and its main components / Weimar Gipstagung, 12-15 September 2012 : Tagungsbericht. – Bauhaus – Universitat Weimar, Bundesrepublik, 2012. – P. 10001-10011.
3. Collepardi M. Innovative Concretes for Civil Engineering Structures: SCC, HPC and RPC // New Technologies and Materials in Civil Engineering, Milan, 2003. – P. 1-8.
4. Jasiczak J., Wdowska A., Rudnicki T. Betony ultrawysockawartosciowe. Wlasciwosci, technologie, zastosowania . - Krakow: SPC, – 2008. – 157 s.
5. Szwabowski J, Golaszewski J. Technologia betonu samozageszczalnego. Krakow: Stowarzyszenie Producentow Cementu, 2010. – 160 p.
6. Выровой В.Н. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства / В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, С.Г. Суханов. – Одесса: „ГЕС”, 2010. – 169 с.
7. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий и др. – Львов: Высш. шк., 1981. – 160 с.
8. Штарк Й. Цемент и известь / Штарк Й., Вихт Б. Пер. с нем. – А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. Киев, 2008. – 480 с.
9. Sanytsky M., Rusyn V., Halbiniak J. Effect of ultrafine fly ash on the properties of High Performance Concrete / Вісник НУЛП “Львівська політехніка” “Теорія і практика будівництва”. – 2013. – № 756. – С. 266–272.
10. Sanytsky M., Kropyunytska T., Kotiv R. High-Performance masonry and finishing mortars with complex air entraining admixtures / 18. Ibausil. – Weimar, 2012. – Band 1. – P. 0543-0548.
11. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів / Саницький М.А., Марущак У.Д., Кіракевич І.І., Мазурак Т.А. // Вісник НУЛП «Теорія і практика будівництва». – Львів, 2013. – №755 – С. 385-390.