

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ И СВОЙСТВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ

Кривенко П.В., *д.т.н., проф.*, **Петропавловский О.Н.**, *с.н.с., к.т.н.*,
Гелевера А.Г., *с.н.с., к.т.н.*, **Пушкар В.И.**, *с.н.с., к.т.н.*, **Вознюк Г.В.**¹,
с.н.с., к.т.н., **Хайлин Цао**, *проф., к.т.н.*, **Лигуан Венг**², *проф., к.т.н.*

¹*Киевский национальный университет строительства и архитектуры,
Украина,*

²*Институт разработки новейших материалов Академии аэрокосмических технологий, г. Шень-Жень, КНР*

ВВЕДЕНИЕ

Масштабы использования бетонов с высокой прочностью в мировом строительстве постоянно расширяются. Снижение объема бетона в конструкциях в 4...6 раз позволяет экономить расход всех составляющих бетона в 2...3 раза. Помимо этого, во столько же раз снижаются транспортные расходы, значительно снижается масса зданий и сооружений [1]. Перспективным в этом направлении может быть использование достаточно хорошо известных щелочных цементов, обладающих высокой активностью и набором специальных свойств [2]. Целью настоящих исследований является оптимизация высокопрочных шлакощелочных цементных и бетонных композиций, характеризующихся в марочном возрасте прочностью при сжатии 100...150 МПа.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При выполнении исследований в работе в качестве алюмосиликатной составляющей щелочных цементов использовали доменный гранулированный шлак, состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав доменного гранулированного шлака

Массовая доля оксидов, %									Mo
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	TiO ₂	S	Σ	
41,3	7,01	43,5	6,32	0,42	0,05	0,26	1,16	100,02	1,05

Удельная поверхность молотого шлака составляла 4500...6100 см²/г по Блейну.

В качестве щелочных компонентов в цементных композициях применяли порошкообразный метасиликат натрия пятияводный –

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (далее по тексту М/С) и растворимые стекла с силикатным модулем $M_c = 2,4 \dots 2,8$.

В качестве добавок-регуляторов свойств цементных композиций, растворов и бетонов использовали – $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (далее – т.н.ф.), лигносульфонат натрия с $\text{pH} = 9,5$ (далее – ЛСТ), полиизоцианат (далее – ПИЦ), стеарат кальция и портландцемент М500 (далее – П/Ц).

В качестве добавок-микронаполнителей в цементах и бетонах использовали аморфный кремнезем (белая сажа марки БС-100).

Для изучения показателей прочности рассматриваемых цементных композиций изготавливали стандартные образцы размером $4 \times 4 \times 16$ см.

В качестве заполнителя стандартных цементно-песчаных растворов использовали песок по EN 196-1, а при изготовлении бетонов в качестве мелкого заполнителя использовали кварцевый песок с $M_k = 2,2$ и базальтовый щебень фр. $1,25 \dots 5$ мм, $5 \dots 10$ мм и $10 \dots 20$ мм.

Размеры образцов бетонов приняты $10 \times 10 \times 10$ см.

Приготовление цементно-песчаных смесей осуществляли в смесителе типа Hobort со штатной лопастью. Приготовление бетонных смесей осуществляли тоже в смесителе типа Hobort, но с модернизированной лопастью.

При использовании метода механической активации вначале проводили скоростное смешивание цементных паст (шлак + щелочной компонент + добавки) с использованием бытового блендера ($V = 4500$ об/мин, $\tau = 30$ сек), а затем стандартное перемешивание активированных цементных паст с заполнителями в смесителе Hobort.

Водоцементное (растворошлаковое) отношение – В/Ц (Р/Ш), при изготовлении цементно-песчаных смесей подбирали экспериментально до достижения расплыва растворной смеси на встряхивающем столике в пределах $106 \dots 115$ мм, а при изготовлении бетонов В/Ц (Р/Ш) подбирали по достижению требуемой осадки конуса бетонной смеси.

Условия твердения для всех образцов стандартные ($W = 95 \dots 100\%$, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе рассмотрены две технологии введения щелочного компонента в цементные композиции и бетоны:

- Технология “S” – включала использование растворимых стекол с заданными силикатным модулем и плотностью раствора.
- Технология “D” – включала использование в качестве щелочного компонента порошкообразного метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), который предварительно смешивали с молотым шла-

ком и добавками, а затворение полученного сухого продукта осуществляли водой.

Результаты испытаний базовых цементных композиций представлены в табл.2 и табл.3.

Таблица 2

Свойства шлакощелочных цемента, полученных по технологии "С"

№ п/п	Состав и характеристики цемента				Характеристики цементно-песчаного раствора				
	шлак %	П/Ц М500 %	жидкое стекло		начало схватывания, мин	Р/Ш	прочность, Рсж/Ризг, МПа, через		
			Мс	р, г/см ³			3 часа	1 сут	28 сут
1	97,5	2,5	2,4	1,38	30	0,38	26,9/3,8	38,4/6,1	115,0/11,0
2					32				

Примечания: 1. Удельная поверхность шлака 4500 см²/г. 2. В жидкое стекло вводили добавку Na₃PO₄·12H₂O в количестве 4,3% по безводной соли.

Таблица 3

Свойства шлакощелочных цемента, полученных по технологии "D"

№ п/п	Состав и характеристики цемента					Характеристики цементно-песчаного раствора				
	шлак, %		М/С, %	добавки, %		нач. схват. мин	В/Ц	прочность, Рсж/Ризг, МПа, через, сут.		
	содержание	S _{уд} , см ² /г		ЛСТ	стеарат кальция			3	7	28
1К	86,0	4500	14,0	0,5	0,5	35	0,31	38,0/7,5	61,8/10,5	86,8/11,6
2К	83,0		17,0	–	–	30	0,31	39,5/7,0	62,5/7,4	90,1/9,3

Рассмотренные выше цементные системы, характеризующиеся максимальными значениями прочности при сжатии, приняты для дальнейших исследований (№1 по табл.2, № 2 К по табл.3).

С целью реализации поставленной задачи оптимизации использовали следующие методы повышения прочностных характеристик цементных композиций:

- повышение тонкости измельчения доменного граншлака;
- введение активной минеральной добавки (белая сажа марки БС-100);
- снижение водопотребности цемента за счет введения пластифицирующих и модифицирующих добавок;

- использование метода механической активации цементной пасты;
 - использование рассмотренных выше методов в комплексе.
- Результаты исследований с использованием цементных композиций, изготовленных по технологии “S”, представлены в таблицах 4...7.

Таблица 4

Влияние удельной поверхности шлака на активность вяжущего

№ п/п	Состав цемента, %				В/Ц	Прочность, $R_{сж}/R_{изг}$ МПа, через, сут		
	шлак		М/С	добавки		3	7	28
	содержание	$S_{уд}$, см ² /г						
2К	83	5300	17	–	0,311	39,5/7,0	62,5/7,4	90,1/8,3
7К		6100				40,1/6,9	63,5/7,5	102,4/11,2

Отмечено, что повышение удельной поверхности молотого шлака с $S_{уд} = 5300$ см²/г до $S_{уд} = 6100$ см²/г позволяет повысить активность цементной композиции на 13,6% и достигнуть прочности при сжатии образцов на основе цементно-песчаной смеси 102,4 МПа.

Определено, что введение активной микрокремнеземистой добавки (белая сажа) также позволяет повысить прочность цементных композиций (табл.5).

Таблица 5

Влияние добавки микрокремнезема на активность вяжущего

№ п/п	Состав цемента, %				В/Ц	Прочность, $R_{сж}/R_{изг}$ МПа, через, сут		
	шлак		М/С	BC-100 (сверх 100%)		3	7	28
	содержание	$S_{уд}$, см ² /г						
2К	83	5300	17	–	0,311	39,5/7,0	62,5/7,4	90,1/8,3
5К				5,0				
7К	83	6100	17	–	0,311	40,1/6,9	63,5/7,5	102,4/11,2
9К				5,0				

Установлено, что при использовании шлака с $S_{уд} = 5300$ см²/г и добавки BC-100 в оптимальном количестве 5,0% по массе от шлака позволяет повысить марочную прочность цементной композиции до значения $R_{сж} = 117,7$ МПа или на 30,6 %, а при использовании шлака с $S_{уд} = 6100$ см²/г до значения $R_{сж} = 122,6$ МПа или на 19,7 %.

Следует отметить, что введение добавки активного кремнезема несколько повышает водопотребность цементных композиций.

Отмечено положительное влияние добавки полиизоцианата (табл.6), введение которого в оптимальном количестве 2,2% от массы

шлака позволило повысить прочность образцов до 115,1 МПа или на 12,4%. При этом также отмечено, что данная добавка обладает некоторым пластифицирующим эффектом, который позволил снизить водопотребность растворов цементно-песчаных смесей на 14,5 %.

Таблица 6

№ п/п	Состав смеси, %				В/Ц	Прочность, $R_{сж}/R_{изг}$ МПа, через, сут		
	шлак		М/С	добавка ПИЦ		3	7	28
	содер- жание	$S_{уд}$, см ² /г						
7К	83	6100	17	–	0,311	40,1/6,9	63,5/7,5	102,4/11,2
11К				2,2	0,266	58,5/8,6	71,1/9,8	115,1/11,6

Проведенные работы по определению эффективности использования предварительной механоактивации цементной пасты за счет применения скоростного смешивания шлака и щелочного компонента перед введением песка ($V = 4500$ об/мин, $\tau = 30$ сек) показали возможность повышения активности стандартной цементно-песчаной смеси на 30,7 % и снижения водосодержания растворной смеси на 7% (табл.7).

Таблица 7

№ п/п	Состав смеси, %				В/Ц	Прочность, $R_{сж}/R_{изг}$ МПа, че- рез, сут		
	шлак		М/С	актива- ция		3	7	28
	содер- жание	$S_{уд}$, см ² /г						
2К	83	5300	17	без актив.	0,31	39,5/7,0	62,5/7,4	90,1/8,3
12К				с активиз.	0,28	59,5/8,9	84,5/11,0	117,8/11,4

В качестве комплексных методов рассматривали совместное действие добавок активного микрокремнезема (БС-100) и полиизоцианата (ПИЦ), а также совместное действие микрокремнезема с лигносульфонатом натрия и стеаратом кальция, в т.ч. и с применением метода механической активации.

Результаты исследований с применением вяжущих композиций, полученных по технологии “D” и шлака с $S_{уд} = 5300$ см²/г, приведены в табл.8.

Как видно из приведенных данных, использование комплексных добавок позволяет значительно повысить прочностные характеристики стандартных растворов и достичь прочности при сжатии образцов 120,5...123,2 МПа (составы №№ 18К...20К).

Таблица 8

Свойства цементно-песчаных смесей, модифицированных комплексными добавками и проведения механической активации

№ п/п	Состав вяжущего, %						В/Ц	Прочность, $R_{сж}/R_{изг}$ МПа, через, сут		
	вяжущее		добавки (сверх 100%)					3	7	28
	шлак	М/С	ПИЦ	БС-100	ЛСТ	стеарат				
15К	83	17	–	–	0,5	0,5	0,289	56,5/7,5	70,0/10,0	100,8/11,2
18К	83	17	2,2	–	0,5	0,5	0,251	53,7/7,8	77,0/12,3	122,8/13,9
19К	83	17	2,2	2,5	0,5	0,5	0,267	51,2/10,4	78,2/11,6	123,2/12,9
20К	83	17	2,2	–	0,5	0,5	0,262	51,3/7,7	74,1/9,2	120,5/13,2
21К*	83	17	2,2	–	0,5	0,5	0,244	62,7/8,2	84,1/12,3	123,1/13,8

Примечание. * – использование механической активации цементной пасты.

Использование дополнительно к введению комплексной добавки метода механической активации (состав № 21К*) позволило снизить водосодержание раствора на 15,4% и повысить прочностные характеристики цемента только в раннем возрасте (3 и 7 суток).

Использование в качестве щелочного компонента раствора жидкого стекла и использование рассмотренных методов позволило повысить прочностные характеристики стандартных растворов на 10% с достижением максимальной прочности 123,5 МПа (табл.9). Количество добавки ЛСТ и стеарата кальция во всех составах табл.9 составляло по 0,5 %.

Таблица 9

Свойства стандартных растворов смесей после модифицирования добавками и механической активации (технология “S”)

№ п/п	Состав вяжущего, %						Р/Ш	Нач. схват, мин	Прочность, $R_{сж}/R_{изг}$ МПа, через, сут		
	вяжущее		добавки						3	7	28
	шлак	М _c /ρ	П/Ц	ПИЦ	БС-100						
22К	97,5	2,4/1,38	2,5	–	–	0,38	36	58,0/7,2	75,8/10,8	112,4/12,5	
23К	97,5	2,4/1,38	2,5	2,2	–	0,36	35	61,2/7,6	78,0/10,4	121,8/12,8	
24К	97,5	2,4/1,38	2,5	2,2	2,5	0,38	32	59,2/7,8	78,6/9,85	120,3/12,6	
25К	97,5	2,8/1,39	1,5	2,2	2,5	0,38	36	63,1/8,0	79,5/12,3	123,5/13,1	

При изучении характера разрушения образцов с показателями прочности при сжатии 115...123 МПа отмечено, что все образцы характеризуются разрушением по зернам крупных песчаных фракций (рис.1).

Отмечено, что использованный в исследованиях стандартный песок слабее цементной матрицы и разрушается при испытании образцов по зернам. Это обстоятельство позволяет предположить возможность достижения получения прочности > 120 МПа при использовании песчаного заполнителя с более высокой прочностью.

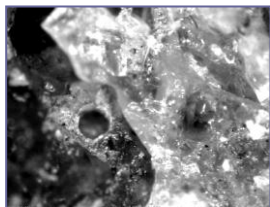


Рис.1. Поверхность разрушения образцов стандартных растворных смесей после испытания на прочность при сжатии (увеличение $\times 250$)

Рассмотрены потенциальные возможности оптимальных вяжущих композиций при формировании бетонов (см. табл. 10).

При изготовлении бетонов использовали вяжущие композиции, изготовленные по технологии “S” и технологии “D”.

Отмечено, что при использовании в бетонах оптимальных комбинаций добавок, достигнутая прочность образцов составила $100,2 \dots 100,3$ МПа. При этом показано, что разрушение образцов проходит по крупному заполнителю, а не по цементно-песчаному раствору (рис. 2).

Известна зависимость прочности бетона от объема и прочности растворной части и объема и прочности заполнителя в бетоне [9]:

$$R_b = V_p \cdot R_p + V_z \cdot R_z,$$

где V_p – объем растворной части; R_p – прочность растворной части; V_z – объем крупного заполнителя; R_z – прочность заполнителя.

Проведение расчетов на основе состава бетона №17С** показывает, что например, для бетона прочностью ≥ 120 МПа и использовании растворной части с прочностью 123 МПа (например №19К или №21К), прочность заполнителя должна быть не ниже 110 МПа:

$$R_z = [R_b - (V_p \cdot R_p)] / V_z = [120 - (0,594 \cdot 123)] / 0,439 \geq 110 \text{ МПа}$$

Анализ проведенной работы в целом показывает необходимость продолжения исследований в данном направлении с применением заполнителей (песок, щебень) с высокими прочностными характеристиками ($R_{сж} \geq 110$ МПа).

Таблица 10

Свойства бетонов

№№ бет./ вяж.	Состав бетона, кг/м ³						Ж/С, л	М/С, кг	Р/Ш (В/Ш)	ρ бетона, кг/м ³	ОК, см	Rсж., МПа, через, сут		
	шлак	добавки		песок	щебень фр., мм									
		ЛСТ	стеар. кальц.		1,25...5	5...20						3	7	28
2S/1	550	–	–	550	430	670	209	–	0,38	2490	2	42,7	57,8	96,9
8S/22К	550	2,75	2,75	413	473	877	198	–	0,36	2550	6	37,3	64,9	97,4
15D/15К	550	2,75	2,75	450	1250	–	–	93	0,24	2480	3	54,6	65,7	99,6
16D*/16К	650	2,75	2,75	435	1250	–	–	93	0,24	2470	2	58,6	72,2	100,2
17D**/19К	650	2,75	2,75	420	1250	–	–	93	0,24	2480	6	62,1	75,8	100,3

Примечания:

- * – с добавкой 2,5% БС-100; ** – с добавкой 2,5% БС-100 и 2,2% ПИЦ.
- Жидкое стекло (Ж/С) с ρ = 1,38 кг/л и Мс = 2,4 с добавкой 4,3% тринатрийфосфата по безводной соли.

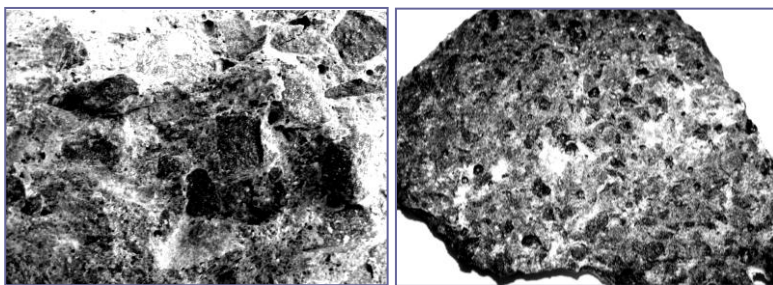


Рис. 2. Поверхность разрушения образцов бетона состава 8S (а) и 17D (б)

Также отмечена необходимость проведения дополнительных работ, направленных на обеспечение условий повышения плотности и прочности цементирующей матрицы за счет применения эффективных микронаполнителей, обеспечивающих совместно с использованием добавок-пластификаторов снижение пористости цементирующей матрицы.

Заключение

Указанные направления дальнейших исследований подтверждаются рядом известных работ в рамках технологических решений получения бетонов с прочностью 120...200 МПа на основе традиционных и модифицированных цементов [2-11].

К сожалению, горнодобывающая промышленность Украины на сегодня не поставляет мытые высокопрочные заполнители фракции 5...10, 10...20 мм и обогащенные пески. Не освоено производство каменной муки с удельной поверхностью 400...450 м²/кг. Все это не позволяет пока на практике использовать полный потенциал и возможности щелочных цементов и бетонов.

Summary

The methods of optimization of formation of slag-alkaline cements and concretes in order to obtain high-strength concrete were discussed. Mechanical and physico-chemical methods of activating cement compo-

sitions were used. As a result there were obtained slag-alkaline cements with the activity after 28 days of 120...123 MPa and concretes based on them with the strength of about 100 MPa. Preparation of slag-alkaline concrete strength up to 120 MPa and above is possible, but limited by the lack of high-strength filler in Ukraine.

Литература

1. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. – М.: Стройиздат, 1979. –344 с.
2. Бетонный завод // INTERNATIONAL Concrete Plant + Precast Technology, 03/2009, С.4-11.
3. Temperaturmessungen Kranhaus, TPA Gesellschaft fuer Qualitaetssicherung und Innovation GmbH, Koeln, 2007 (unveroeff entlich).
4. Schmidt, M.: Einsatz von UHPC beim Bau der Gaertnerplatzbruecke. in Kassel, Beton, 6-2007.
5. DFG Schwerpunktprogramm, Nachhaltiges Bauen mit Ultra-Hochfestem Beton (UHPC), Kassel, 2004.
6. Evonik Degussa GmbH, Schriftenreihe „Fine Particles“ Nr. 11.
7. Deuse, T.; Strunge,J.; Parker, F.: Nanostrukturierte Steuerungsgrossen in Normzement fuer ultrahoch- feste Betone, Nanotechnologie aktuell 2008.
8. Korpa, A.; Trettin, R.: Nanoscale puzzolans for improving ultra high performance cementitious binders, Cement International 1/2007.
9. Дворкин Л. И., Лушникова Н. В. Свойства высокопрочных бетонов с добавкой метакаолина // Химические и минеральные добавки в бетон. – Харьков: Колорит, 2005. – С. 78–83.
10. Фаликман В. Р., Калашников О.О. “Внутренний уход” за особо высокопрочными быстротвердеющими бетонами // Технологии бетонов. – 2006. – № 5. – С. 46–47.
11. Schmidt M. et al. Ultra-Hochfester Beton: Perspektive fur die Betonfertigteiling industrial // Betonwerk+Fertigtal-Technik. – 2003. – № 3. – S. 16–29.