

УДК 666.94

**ПЛАСТИФІКОВАНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ЦЕМЕНТИ З
КАРБОНАТНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ 3**

**ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТЫ С
КАРБОНАТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

**PLASTICIZED COMPOSITE CEMENTS WITH CALCIUM CARBONATE
FILLERS**

Кропивницька Т.П., к.т.н. (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів), **Саницький М.А., д.т.н., проф.** (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів), **Гев`юк І.М., аспірант,** (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів)

Кропивницкая Т.П., к.т.н. (Национальный университет «Львовская политехника», г. Львов), **Саницкий М.А., д.т.н., проф.** (Национальный университет «Львовская политехника», г. Львов), **Гевюк И.Н., аспирант,** (Национальный университет «Львовская политехника», г. Львов)

Kropyvnytska T.P., PhD. (Lviv Polytechnic National University, Lviv), **Sanytsky M.A., DrSc.** (Lviv Polytechnic National University, Lviv), **Hevyuk I.N., aspirant** (Lviv Polytechnic National University, Lviv)

Виявлено закономірності впливу мінеральних і хімічних добавок на процеси структуроутворення та властивості пластифікованих композиційних портландцементів. Встановлено взаємозв'язок фазового складу, мікроструктури та міцності цементної матриці.

Выявлены закономерности влияния минеральных и химических добавок на процессы структурообразования и свойства пластифицированных композиционных портландцементов. Установлена взаимосвязь фазового состава, микроструктуры и прочности цементной матрицы.

Peculiarities of mineral and chemical admixtures influence on the processes of structure formation and properties of plasticized composite Portland cement were investigated. The relation between the phase composition, microstructure and strength of the cement matrix were established.

Ключові слова:

Композиційний портландцемент, карбонатний наповнювач, будівельний розчин, рухливість, міцність.

Композиционный портландцемент, карбонатный наполнитель, строительный раствор, подвижность, прочность.

Plasticized composite cement, calcium carbonate filler, building mortar, flowability, strength.

Сьогодні в будівництві широко використовуються будівельні розчини, приготовані з додаванням різних типів портландцементів. Група портландцементів композиційних з мінеральними добавками та наповнювачами ПЦ II для виготовлення будівельних розчинів є найбільш поширеною [1, 2]. Введення доменного гранульованого шлаку (ДГШ) до портландцементів II типу позитивно впливає на кінетику наростання міцності розчинів, проте не забезпечує необхідну легковкладальність та водоутримувальну здатність розчинових сумішей. Покращення технологічних та фізико-механічних властивостей таких в'язучих досягається додаванням карбонатних наповнювачів.

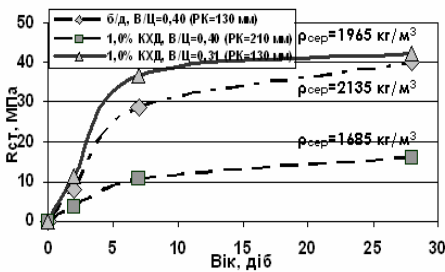
Для активізації процесів гідратації і тверднення полімінеральних портландцементів, підвищення довговічності та економічності до їх складу вводять хімічні модифікатори [3, 4]. Тому значний практичний інтерес представляє дослідження сумісного впливу доменного гранульованого шлаку, карбонатного наповнювача та хімічних добавок пластифікуючої, повітровтягувальної та прискорюючої дії на процеси гідратації і тверднення портландцементів композиційних для модифікованих будівельних розчинів нової генерації з покращеними показниками якості.

При проведенні експериментів використано портландцемент загальнобудівельного призначення ПЦ II/A-Ш-400 ПАТ “Івано-Франківськцемент”, карбонатний мінеральний наповнювач - вапняк Дубівецького родовища з вмістом 95 мас.% CaCO_3 , а також пластифікатор ЛСТ, добавки пластифікуюче-повітровтягувальної дії (FEBMIX DH, SLES) та високорозчинні солі натрію тіосульфату та роданіду (ТРН).

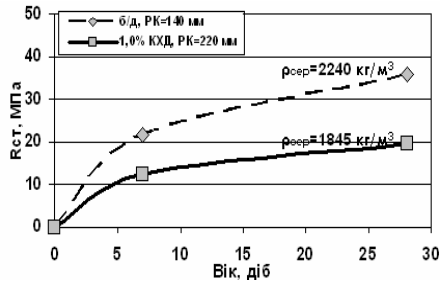
Портландцемент композиційний ПЦ II/Б-К(Ш-В)-400 одержували шляхом змішування портландцементу ПЦ II/A-Ш-400 та тонкодисперсного карбонатного наповнювача. Для вивчення пластифікуючого впливу добавок на рухливість та міцність портландцементу композиційного до його складу вводили модифікатори пластифікуючої та повітровтягувальної дії [5, 6, 7]. Дослідженнями встановлено, що введення 0,3 мас.% ЛСТ до портландцементу композиційного ПЦ II/Б-К(Ш-В)-400 не забезпечує відповідність вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 щодо пластифікованих портландцементів (В/Ц=0,39; розплив стандартного конуса РК не менше 135 мм) і спричиняє зниження міцності у ранні терміни тверднення в 1,5 рази порівняно з портландцементом композиційним без добавок. Більш

ефективними є пластифікатори повітровтягувальної дії FEBMIX DN та SLES, введення яких в невеликих кількостях (0,05 мас.%) до ПЦ П/Б-К(Ш-В)-400 дозволяє підвищити рухливість цементно-піщаного розчину відповідно на 31-75% (РК=158-210 мм), проте призводить до зниження міцності на 16-35%, порівняно з портландцементом без добавок.

Найбільш повне забезпечення рухливості цементних систем та прискорення взаємодії в'язучого з водою може бути досягнуто в присутності комплексних добавок пластифікуюче-прискорюючої дії. Як видно з рис. 1, а, введення комплексних хімічних добавок (КХД) типу ПВ+ТРН до портландцементу композиційного дозволяє суттєво підвищити його пластичність (РК зростає до 158...210 мм). Даний портландцемент композиційний можна віднести до сильнопластифікованих ($\Delta РК=82,6\%$). При В/Ц=0,39 середня густина модифікованого стандартного цементно-піщаного розчину зменшується від 2135 до 1685 кг/м³, що призводить до зниження міцності відповідно в 2 рази. В той же час за рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta В/Ц=29\%$) забезпечується приріст ранньої міцності та досягається задана активність в'язучого $R_{ct28}=42,4$ МПа. При випробуванні згідно EN 196 (В/Ц=0,50) пластифікуючий ефект складає $\Delta РК=57,1\%$, середня густина розчину зменшується на 21,4%, а міцність через 7 та 28 діб знижується відповідно від 21,6 до 12,4 МПа та від 32,8 до 20,8 МПа (рис. 1, б). Це свідчить, що сильний пластифікуючий ефект портландцементів композиційних для будівельних розчинів ПЦ П/Б-К(Ш-В)-400-ПЛ/ПВ за рахунок добавок повітровтягувальної дії проявляється лише при наявності достатньої кількості незв'язаної води, що має місце при використанні легковкладальних розчинових сумішей для будівельних розчинів.



а



б

Рис. 1. Міцність пластифікованого портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-В)-400-ПЛ/ПВ при випробуванні згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (а) та EN 196 (б)

Введення до складу портландцементів добавок повітровтягувально-прискорюючої дії спричиняє зміну процесів раннього структуроутворення,

фазового складу, мікроструктури й міцності цементної матриці. Як видно з табл. 1, комплексні модифікатори відіграють важливу роль у формуванні властивостей розчинової суміші та структури цементного каменю в процесі тверднення. Для цементного тіста без добавок нормальна густина досягається при $V/C=0,25$ і розплив конуса приладу Віка складає $PK=85$ мм, в той час як при введенні модифікаторів при заданому водоцементному відношенні пластичність цементного тіста збільшується до $PK=154...165$ мм. Слід відзначити, що при цьому зростає міцність модифікованого цементного каменю. При введенні комплексної добавки прискорюючої дії (0,05 мас.% ПВ+ 1,5 мас.% ТРН) границя міцності на стиск модифікованого цементного каменю, через 28 діб тверднення, зростає від 51,6 до 61,9 МПа. Це свідчить про те, що комплексний модифікатор прискорює кінетику наростання міцності.

Таблиця 1

**Вплив модифікаторів на міцність портландцементного каменю
(тісто 1:0; $V/C=0,25$)**

Добавки, мас.%		РК*, мм	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб				
ПВ	ТРН		початок	кінець	1	3	7	28	90
-	-	85	3 - 30	5 - 00	16,8	32,5	44,5	51,6	80,5
0,05	-	165	3 - 10	4 - 30	21,3	49,3	50,0	59,1	81,3
0,05	1,5	154	3 - 30	4 - 40	31,2	60,1	61,3	69,2	84,7

*- розплив цементного тіста при $V/C=0,25$

На дифрактограмах пластифікованого портландцементу композиційного фіксуються лінії кристалічних гідратних фаз: кальцію гідроксиду ($d/n=0,490$; $0,263$ нм), кальциту ($d/n=0,303$; $0,249$ нм) та еtringіту ($d/n=0,973$; $0,561$ нм). Ступінь гідратації портландцементу композиційного через 28 діб тверднення становить 65%, а при введенні комплексної добавки ПВ+ТРН підвищується до 73%, що призводить до збільшення кількості гідратних фаз, ущільнення цементного каменю та сприяє зростанню його міцності. Згідно даних термогравіметричного аналізу розрахункове значення кількості $Ca(OH)_2$ у цементному камені без добавок і з комплексною добавкою складає

відповідно 11,5 та 12,1 мас.%, а карбонатів в перерахунку на CaCO_3 - відповідно 6,8 та 7,6 мас.%.

В присутності карбонатного наповнювача спостерігається прискорення процесів гідратації клінкерних частинок портландцементу композиційного [1]. Вапняк впливає на формування фазового складу через епітаксціальний вплив на кристалізацію фаз С-S-H і $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а також реакцію з алюмінатами кальцію з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію. При введенні кальцію карбонату до цементної системи разом з шлаком він активізує процеси гідролізу. В результаті взаємодії в системі доменний гранульований шлак – вапняк може утворюватись еtringітоподібна AF_t -фаза, таумасит $\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}[(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2]$, що сприяє інтенсифікації процесів раннього структуроутворення.

Згідно даних електронної мікроскопії (рис. 2), для цементного каменю на основі ПЦ П/Б-К(Ш-В)-400-ПЛ/ПВ, характерна щільна структура гідратованої твердої фази, яка утворена кристалічними зростками гексагональних кристалів портландиту, AF_m -фазами та кальциту, які армують масу гелю фази С-S-H і виступають компенсаторами усадки цементного каменю.

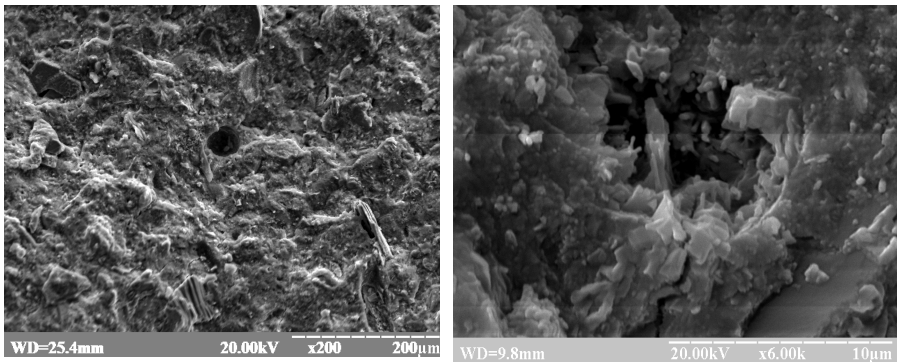


Рис. 2. Мікроструктура цементного каменю, гідратованого 28 діб з комплексною добавкою пластифікуюче-прискорюючої дії

Пластифікований портландцемент композиційний ПЦ П/Б-К(Ш-В)-400-ПЛ/ПВ для будівельних розчинів може бути одержаний шляхом сумісного розмелення клінкеру, доменного гранульованого шлаку, карбонатного наповнювача разом з двоводним гіпсом та комплексною добавкою пластифікуюче-прискорюючої дії. За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик портландцементу композиційного ПЦ П/Б-К(Ш-В)-400-ПЛ/ПВ вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 (табл. 2).

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості пластифікованого портландцементу
композиційного ПЦ П/Б-К(Ш-В)-400-ПЛ/ПВ
ДСТУ Б В.2.7-46:2010

S _{плит.} , м ² /кг	A ₀₀₈ , мас. %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб	
		початок	кінець	7	28
320	7,2	3-35	5-40	36,2	42,1

Розроблений пластифікований портландцемент композиційний забезпечує покращену легковкладальність сумішей за рахунок повітровтягувальних добавок та підвищення ступеня наповнення в'язучим порожнин між зернами піску та необхідну міцність будівельних розчинів.

Таким чином, модифікування портландцементів органічною складовою дає змогу, змінюючи природу їх поверхні, у широких межах активізувати процеси структуроутворення і покращити мікроструктуру цементного каменю. Використання карбонатного наповнювача дозволяє зменшити водопотребу, розшарування та водовідділення розчинових сумішей, підвищити водоутримувальну здатність, пластичність та їх однорідність. Синергетичне поєднання добавок повітровтягувальної та прискорюючої дії (ПВ+ТРН) призводить до зростання кінетики набору міцності пластифікованого портландцементу композиційного та одержання будівельних розчинів з покращеними показниками якості. Портландцементи композиційні з карбонатним наповнювачем, модифіковані комплексними добавками пластифікуюче-прискорюючої дії, дають змогу найбільш повно реалізувати потенційні в'язучі властивості цементної матриці в будівельних розчинах.

1. Саницький М.А., Соболь Х.С., Марків Т.Є. Модифіковані композиційні цементи: навч. посібник. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с.
2. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво / [Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц, М.А. Саницький та ін. – К.: УВПК «ЕксОб», 2008. – 360 с.
3. В'язучі речовини: підручник / Р.Ф. Рунова, Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, Ю.Л. Носовський. – К.: Основа, 2012. – 448 с.
4. Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonow nowej generacji / Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Sliwinski // Gorazdze cement. – Opole, 2002. – 191 s.
5. Троян В.В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. – Ніжин: ТОВ «Видавництво «Аспект-Поліграф», 2010. – 228 с.
6. Будівельне матеріалознавство / [П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, В.Б. Барановський та ін.]; під ред. П.В. Кривенко – К.: ТОВ УВПК «ЕксОб», 2004. – 704 с.
7. Composite cement, modified by chemical admixtures / [M. Sanytsky, T. Markiv, T. Kropyunytka, U. Novytsky] // 10th-scientific conference Rzeszow-Lviv-Kosice State of art, trends of development and challenges in civil engineering. - Kosice (Slovakia), 2005. – P. 102-107.