



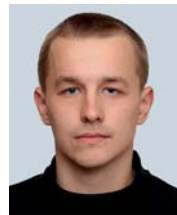
Марущак У. Д.



Русин Б. Г.



Мазурак Т. А.



Олевич Ю. В.

**Марущак У. Д., канд. техн. наук, доцент,
Русин Б. Г., канд. техн. наук,
Мазурак Т. А., аспірант,
Олевич Ю. В., студент,
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів***

ШВИДКОТВЕРДНУЧІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ, МОДИФІКОВАНИХ УЛЬТРАДИСПЕРСНИМИ ДОБАВКАМИ

У статті показана можливість одержання швидкотверднучих бетонів шляхом використання портландцементів, модифікованих високоактивними ультрадисперсними мінеральними добавками в комплексі з полікарбоксилатами та лужними компонентами, що забезпечує направлене керування процесами раннього структуроутворення та гідратації для формування цементуючої матриці з покращеними властивостями.

У сучасних технологіях будівельного виробництва одним з найбільш перспективних напрямків є отримання швидкотверднучих бетонів з високими технічними та технологічними властивостями при мінімальних енергетичних і матеріальних витратах [1, 2]. Використання таких бетонів у монолітному будівництві зумовлює мінімізацію часу досягнення розпалубної міцності, прискорення тривалості процесу зведення будівель та споруд в різних температурних умовах. Для виробництва збірного залізобетону високі темпи набору міцності визначають перехід на безпрогрівні та малопрогрівні технології з суттєвим скороченням енергетичних ресурсів, підвищенням продуктивності технологічних ліній. Перспективним напрямком впровадження швидкотверднучих бетонів є також розвиток дорожньої інфраструктури, що передбачає будівництво сучасних автомагістралей з високими експлуатаційними характеристиками. Останнім часом поряд з новим будівництвом часто проводять ремонт, реставрацію і реконструкцію існуючих об'єктів, зокрема підземних переходів, дорожніх покриттів, об'єктів в аеропортах та залізницях, гідротехнічних споруд, що вимагає відновлення їх експлуатаційних функцій у визначені короткі часові періоди, забезпечення руху при зростаючих транспортних навантаженнях [3].

Одним з шляхів отримання швидкотверднучого бетону є використання цементних композицій з високою ранньою міцністю. Основними напрямками для одержання таких в'язучих є забезпечення необхідного хімічного і мінералогічного складу портландцементного клінкеру (високий вміст C_3S і C_2A); зміна складу клінкерних мінералів шляхом введення в сировину спеціальних добавок; розробка безгіпсових портландцементів і лужних цементів [4, 5]. Швидке тверднення цементних композитів досягається шляхом додаткового помолу портландцементу (механічна активація); використанням прискорювачів тверднення (хімічна активація); підвищенням температури тверднення (термічна активація). За останні роки розроблені технології з використанням добавок, що призводять до збільшення кількості еtringіту в процесі гідратації цементу [6]. У той же час, виробництво швидкотверднучих цементів потребує використання спеціального помольного обладнання, що обмежує їх широке застосування. Крім цього, використання спеціальних

цементів у складі швидкотверднучих бетонів суттєво підвищує їх собівартість.

Забезпечення високих показників ранньої міцності високофункціональних швидкотверднучих бетонів досягається за рахунок використання підвищеного вмісту чистоклінкерних портландцементів типу ПЦ І-500Р [1]. Разом з тим, підвищена витрата в'язучого може спричинити виникнення усадочних деформацій та тріщиноутворення в бетоні.

Теоретичними передумовами синтезу ранньої міцності та довговічності високофункціональних будівельних композитів є повне використання енергії портландцементу, створення оптимальної мікроструктури цементного каменю, зміцнення контактних зон цементного каменю і заповнювача за рахунок спрямованого застосування комплексу ефективних хімічних модифікаторів, ультрадисперсних силікатних матеріалів з високою гідралічною чи пуцолановою активністю [7-9]. Направлене формування необхідних будівельно-технічних властивостей швидкотверднучих бетонів досягається при оптимізації заповнення пустот за рахунок ретельного контролюваного розподілу окремих складових в різному діапазоні розміру частинок в'язучих композицій, які отримуються шляхом модифікування портландцементів типу ПЦ І-500 ультрадисперсними мінеральними добавками різних типів. Такі добавки містять частинки з розміром менше 1 мкм, що доповнюють гранулометричний склад портландцементу і характеризуються підвищеними значеннями поверхневої енергії та пуцоланової активності.

Концепція розробки швидкотверднучого бетону на основі модифікованих цементних композицій потребує системного дослідження цементної матриці в широкому діапазоні рецептурних рішень на всіх стадіях кристалізації та структуроутворення. Ультрадисперсні частинки додаткових цементних матеріалів характеризуються високими значеннями питомої поверхні та «надлишковою поверхневою енергією», що сприяє синергічному ефекту інших компонентів, в тому числі збільшенню рухливості сумішей з використанням полікарбоксилатів, крім цього вони впливають на направлене формування мікроструктури цементної матриці внаслідок її ущільнення і пуцоланової реакції в неклінкерній частині.

* Робота виконана під керівництвом д.т.н., професора Саницького М. А.

Інноваційним підходом у розробці швидкотверднучих бетонів є нанотехнології, які базуються на регулюванні структури гідратних фаз і процесів гідратації для формування цементуючої матриці з покращеними властивостями. При цьому прискорення тверднення в'язучого досягається двома шляхами – введенням мінеральних нанодобавок, які стимулюють процеси зародкоутворення гідратних фаз, та введенням синтетичних кристалогідратів силікату кальцію C-S-H-seeds як готових затравочних нанокристалів (Crystal Speed Hardening concept), які ініціюють ріст гідросилікатів як на поверхні цементних зерен, так і між ними [10].

Метою даної роботи є розроблення швидкотверднучих бетонів на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними мінеральними добавками, що забезпечують необхідні будівельно-технічні властивості відповідно до особливостей конкретних будівельних об'єктів.

Для приготування модифікованих цементних композицій використано портландцемент ПЦ І-500Р ПАТ «Івано-Франківськцемент», як додаткові цементуючі матеріали – ультрадисперсну золу-виносення (УЗВ) і ультрадисперсний кварцовий пісок (УКП), одержані шляхом механічної активації у електромагнітному та вібраційному млинах, а також метакаолін. Для приготування бетонів застосовано природний кварцовий пісок Жовківського родовища ($M_k = 2,1$) і щебінь фракції 5-20 мм. Як модифікатори властивостей цементних систем застосовано лужний активатор Na_2SO_4 та суперпластифікатор GLENIUM ACE на полікарбоксилатній основі.

Дослідження фракційного складу і розподілення частинок за розмірами визначали за допомогою лазерного аналізатора Master Sizer 2000. Фізико-механічні та будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними мінеральними добавками, досліджували згідно з діючими стандартами та загальноприйнятими методиками.

Згідно з даними гранулометричного аналізу (рис. 1) портландцемент ПЦ І-500 містить 10,0; 50,0 і 90,0 мас.% частинок розміром менше 5,75; 19,42 і 56,29 мкм відповідно. Механічна активація піску в електромагнітному млині забезпечує наявність 10 мас.% частинок з розміром менше 0,97 мкм, а 90 % зерен мають розмір менше 12,40 мкм. Ультрадисперсна зола-виносення характеризується вмістом 10 % зерен з розміром менше 0,79 мкм та 90 % – менше 11,44 мкм. Значення ефективного діаметра D_{10} для метакаоліну становить 2,2 мкм. Гранулометричний розподіл частинок мінеральних добавок відповідає переривчастому розподілу частинок за розмірами в цементних системах.

Встановлено, що максимальне значення диференційного коефіцієнту поверхневої активності (Кд), що визначається, як добуток коефіцієнта поверхневої активності на вміст кожної фракції матеріалу, для ультрадисперсних золи-виносення, кварцового піску та метакаоліну становить 15,86; 15,21 та 15,82 мкм⁻¹·об.% відповідно, тоді як для ПЦ І-500 – 3,81 мкм⁻¹·об.% (рис. 2), при цьому основний внесок в питому поверхню створюють частинки розміром до 1 мкм, що свідчить про їх підвищену поверхневу енергію [11].

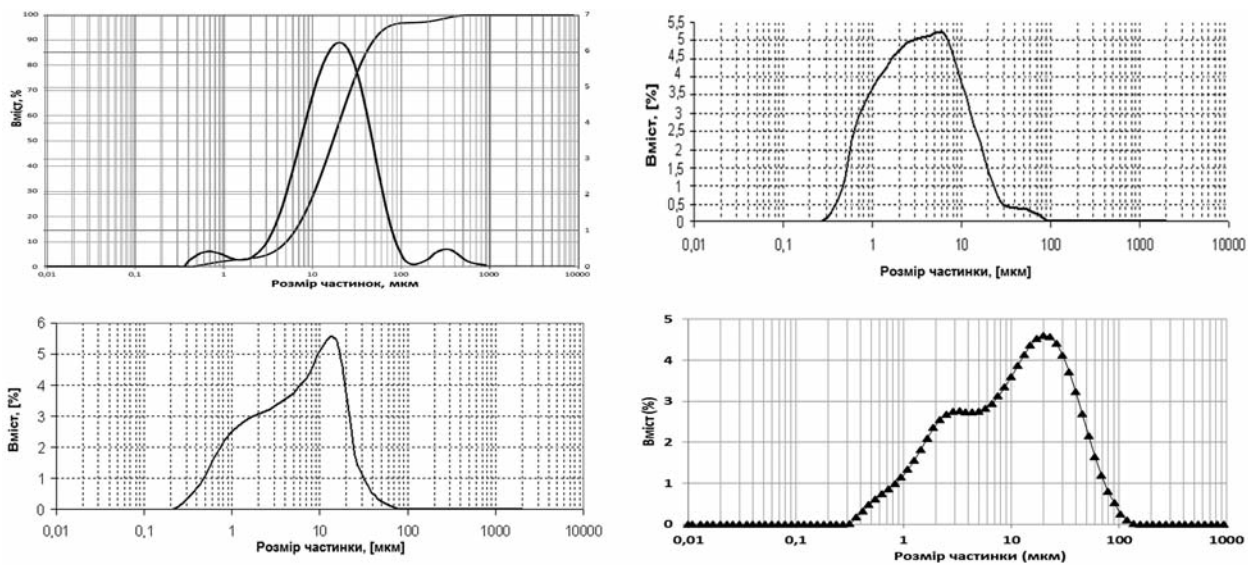


Рис. 1. Гранулометричний склад портландцементу ПЦ І-500 (а); УЗВ (б), УКП (в) та метакаоліну (г)

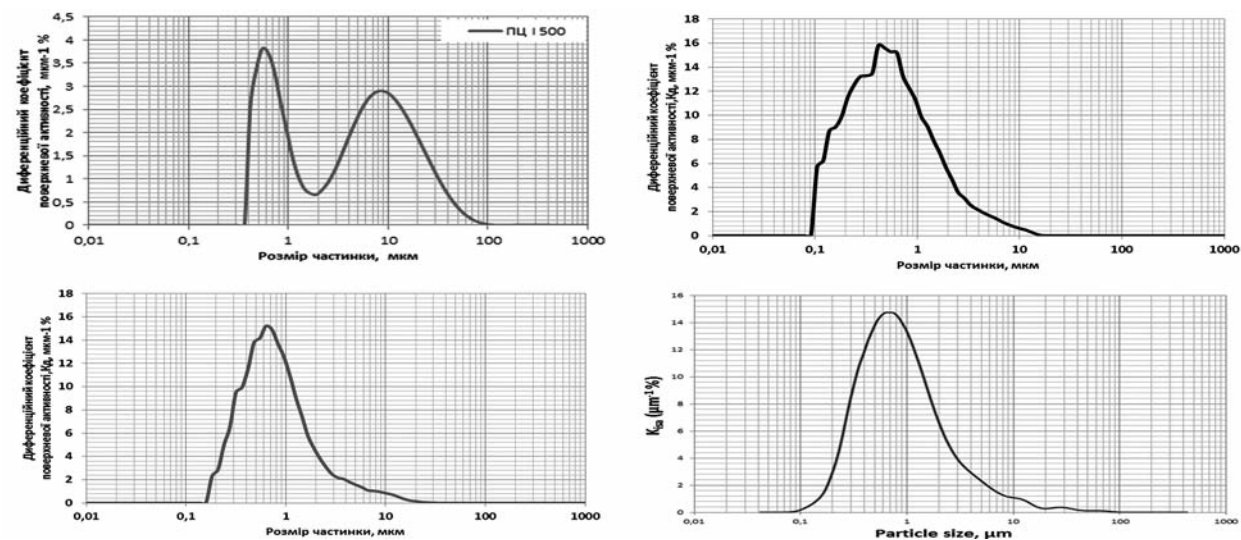


Рис. 2. Диференційний коефіцієнт поверхневої активності ПЦ І-500 (а) та УЗВ (б); УКП (в); метакаоліну (г)

В області частинок мікро- та нанорозмірного масштабу мають місце якісні ефекти, що визначаються залежністю їх фізичних та хімічних властивостей від відношення кількості атомів у приповерхневому та внутрішньому об'ємах частинок. Поверхнева енергія таких частинок близька до енергії об'єму і вони характеризуються вищою фізико-хімічною та механо-хімічною активністю, внаслідок чого можуть принципово змінювати процеси синтезу міцності і структуроутворення.

Суперпластифікована портландцементна композиція, модифікована ультрадисперсними мінеральними добавками УЗВ, УКП (МПК), характеризується розпливом стандартного конуса РК = 160 мм (ДСТУ Б В.2.7-187:2009), що на 39% перевищує значення портландцементу ПЦ І-500 та забезпечує технологічний ефект (рис. 3, а). Значний водоредукуючий ефект ($\Delta B/C = 35,9\%$) забезпечує високі значення ранньої ($R_{ct2} = 43,5$ МПа) та стандартної ($R_{ct28} = 73,2$ МПа) міцностей (технічний ефект).

За значенням питомої міцності $R_{ct2}/R_{ct28} = 0,59$ модифікована цементуюча система відповідає вимогам швидкотверднучих в'язучих. За результатами випробувань модифікованої портландцементної композиції згідно з EN 196 (В/Ц = 0,50) встановлено, що із забезпеченням пластифікуючого ефекту ($\Delta PK = 62,5\%$) рання міцність зростає в 1,8 рази, а стандартна міцність становить $R_{ct28} = 54,7$ МПа (рис. 3, б). За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту марочна міцність модифікованого мультимодального портландцементу досягає 82,3 МПа.

Результати зміни рН модельних систем на основі ультрадисперсних добавок та $Ca(OH)_2$ свідчать, що сумісне введення сульфату натрію та високоактивної алюмінієвої мінеральної добавки дозволяє реалізувати механізм лужної активації процесів структуроутворення портландцементних систем.

Добавка метаксаоліну, що характеризується підвищенням вмістом Al_2O_3 (42 мас.%) і високою поверхневою активністю, ініціює ранню реакцію між $Ca(OH)_2$ і Na_2SO_4 в модельній системі « $Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + \text{метаксаолін}$ » з утворенням двоводного гіпсу і гідроксиду натрію, в результаті чого рН рідкої фази тверднучої системи зростає, що призводить до руйнування зовнішнього шару частинок мінеральної добавки, підвищуючи їх реакційну здатність. Згідно з даними рентгенофазового аналізу модельної системи та портландцементу, модифікованих добавкою на основі метаксаоліну, спостерігається збільшення інтенсивності ліній еtringіту, що утворюється неклінкерній частині цементної композиції і забезпечує прискорення процесу тверднення портландцементної матриці.

Лужні катіони натрію сприяють гідролізу алітової фази портландцементного клінкеру, а ультрадисперсні частинки мі-

неральних добавок стимулюють процеси нуклеації в міжзерновому просторі, що спричиняє прискорення реакцій, пов'язаних з пуцолановою активністю ультрадисперсних добавок, з утворенням волокнистих CSH-фаз в неклінкерній частині цементної матриці.

Високорухливий дрібнозернистий бетон (РК = 168 мм) на основі портландцементної композиції, модифікованої ультрадисперсною добавкою метаксаоліну (ШЦК), характеризується високою інтенсивністю набору міцності у ранні терміни тверднення протягом 24 год (рис. 4). Так, міцність модифікованого дрібнозернистого бетону зростає в 2,7 рази через 10 год та 2 рази через 15 год порівняно з бетоном на основі ПЦ І-500. За рахунок водоредукуючого ефекту міцність модифікованого дрібнозернистого бетону, що тверднув 10 год та 15 год, зростає в 3,3 і 2,3 рази відповідно порівняно з бездобавочним дрібнозернистим бетоном.

Через 2 доби міцність дрібнозернистого бетону на основі портландцементної композиції ШЦК зростає на 37,4% порівняно з дрібнозернистим бетоном на основі портландцементу ПЦ І-500 і становить $R_{ct2} = 30,1$ МПа (рис. 4). За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C = 23\%$) міцність модифікованого швидкотверднучого бетону (В/Ц = 0,3) через 2 доби зростає до 36,8 МПа (технічний ефект $\Delta R_{ct2} = 68\%$), а міцність через 28 дів тверднення складає 55,2 МПа. При цьому дрібнозернистий бетон, модифікований добавкою на основі метаксаоліну, характеризується значним підвищенням ранньої міцності через добу – $R_{ct1}/R_{ct28} = 63,0\%$ та через 2 доби – $R_{ct2}/R_{ct28} = 66,7\%$.

Запроектовані високофункціональні бетони (Ц:П:Щ = 1:1,6:2,2; Ц = 460 кг/м³, марка за легковкладальністю бетонної суміші P5), модифіковані добавками УЗВ та УКП, характеризуються високими фізико-механічними показниками – міцність бетону через 2 та 28 дів становить 54,8 та 109,7 МПа відповідно (рис. 5, а). За показником питомої міцності $R_{ct2}/R_{ct28} = 0,50$ розроблені високофункціональні відносяться до бетонів швидким наростанням міцності згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008. Використання ультрадисперсних добавок забезпечує підвищену щільність одержаних бетонів (середня густина становить 2430 кг/м³, водопоглинання $W_m = 2,7\%$). Дослідженнями деформативних властивостей високофункціональних швидкотверднучих бетонів встановлено, що їх призмова міцність становить 68,2 МПа, модуль пружності – 56,9 ГПа, а коефіцієнт Пуассона – 0,17.

Використання портландцементної композиції ШЦК забезпечило одержання швидкотверднучих бетонів (витрата портландцементу – 350 кг/м³) з високорухливих бетонних су-

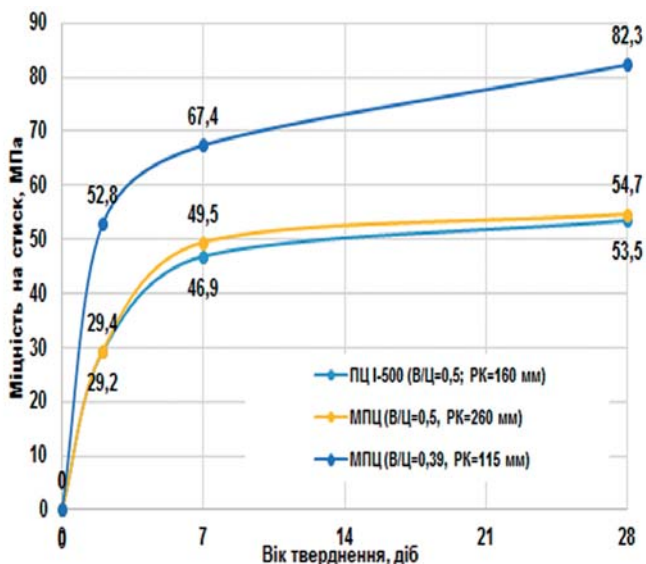
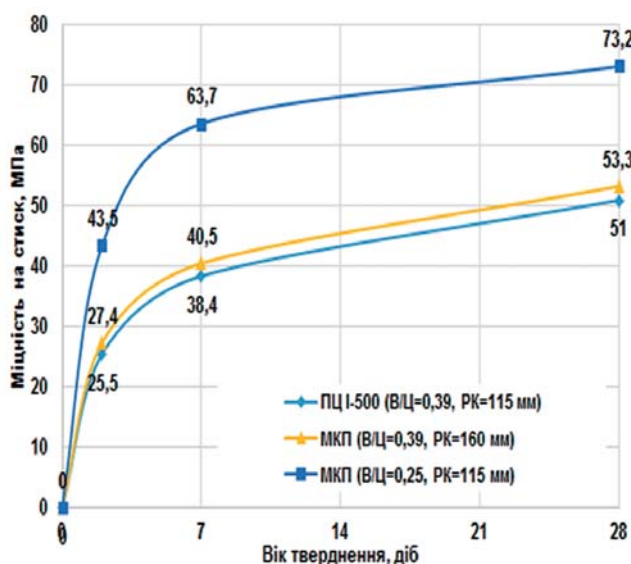


Рис. 3. Міцність на стиск ПЦ І-500 та модифікованої портландцементної композиції згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (а) та EN 196 (б)

мішей (марка за легковкладальністю Р5). Рання міцність модифікованого бетону збільшується в 3,5 рази ($R_1 = 23$ МПа) (рис. 5, б), а стандартна міцність – в 1,8 рази ($R_{28} = 59,6$ МПа) порівняно з бетоном на основі ПЦ І-500, а показник питомої міцності R_{ct2}/R_{ct28} становить 53,9 %.

Відкрита пористість бетону на основі ШЦК становить 4,26%, тоді як бетону на основі ПЦ І-500 – 7,75%. Призмova міцність швидкоотверднучого бетону ($OK=20$ см) становить 46,3 МПа, тоді як бетону на основі ПЦ І-500 з рівнорухлиивої суміші – 32,0 МПа. Модуль пружності мо-

дифікованого бетону становить 41,2 ГПа, а коефіцієнт Пуассона – 0,17.

Отже, розроблені швидкоотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними мінеральними добавками, характеризуються високими значеннями ранньої та марочної міцностей, щільністю, покращеними деформативними властивостями, морозостійкістю, що визначає їх довговічність та широкий спектр областей використання при ремонті та новому будівництві громадських, житлових та дорожніх об'єктів.

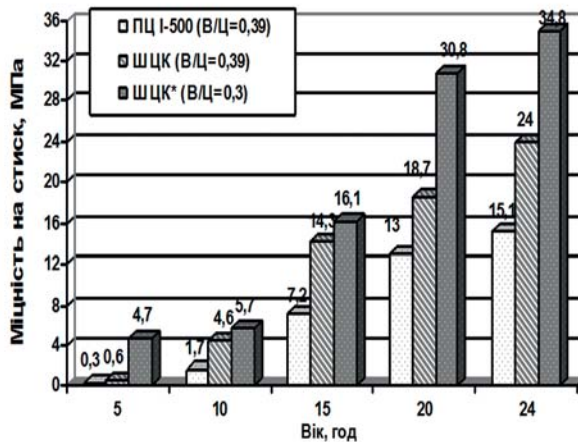


Рис. 4. Кінетика набору міцності дрібнозернистого бетону (Ц:П=1:3) на основі швидкоотверднучих портландцементних композицій

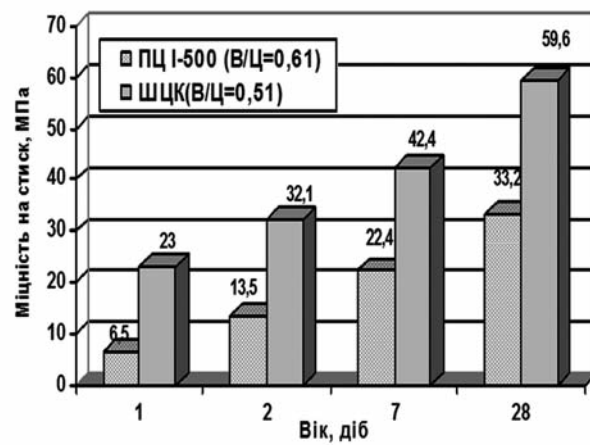
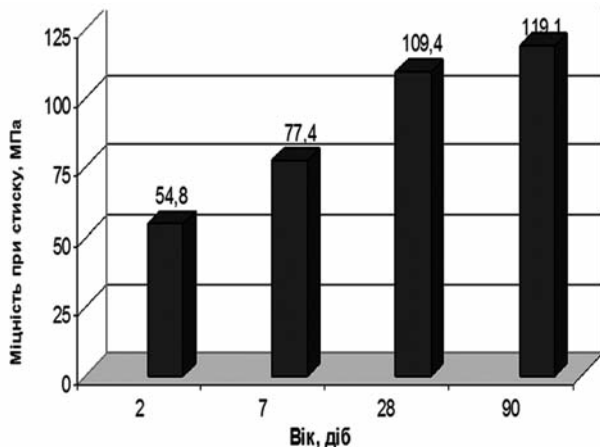
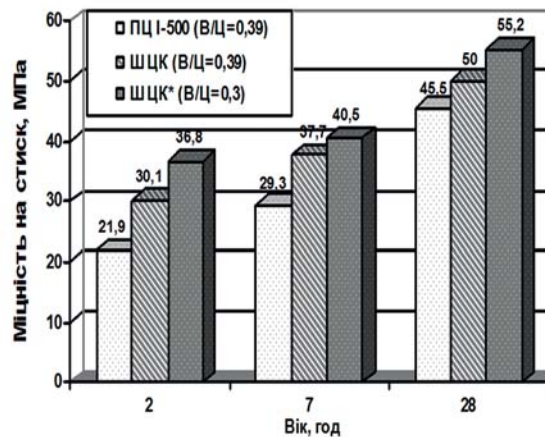


Рис. 5. Міцність швидкоотверднучих бетонів, модифікованих ультрадис-персними УЗВ та УКП (а) і добавкою на основі метакаліну (б)

Література:

1. Giergiczny Z. Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonow nowej generacji / Giergiczny Z., Malolepszy J., Szwabowski J., Sliwinski J. – Opole, 2002. – 174 p.
2. Баженов Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – 368 с.
3. Риффель З. Быстротвердеющий бетон для ремонта дорожного полотна, объектов в аэропортах и на железных дорогах / Цемент и его применение. – № 5, 2014. – с. 26-30.
4. Krivenko P. Alkaline Cements: Terminology, Classification, Aspects of Durability. Proceed. 10-th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Göteborg, Sweden, 1997, pp. iv 046-050.
5. Sanytsky M. Mechanism of alkali-containing complex chemical admixtures and Portland cements interaction. Proceed. 10th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Gotenborg, Sweden, Vol.3, 1997. – P. 158-167.
6. Malolepszy J. Rapid-hardening cements with addition of anhydrite-lime sinters / Malolepszy J., Kotwica L., Konyk Z., Zak R. – Cement-Wapno-Beton. – №1, 2014. – pp. 40-45.

7. Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R.D.: Supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Research, 41, Vol. 3 (2011), P. 217-229.

8. Рунова Р.Ф., Прянішніков О.В. Аналіз ефективності використання в'язучих із мінеральними добавками в бетонних масивах // Будівництво України. – 2008. – №2. – С.18-21.

9. High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials / M. Sanytsky, B. Rusyn, U. Marushchak, I. Kirakevych // 19 Internationale Baustofftagung, 2015. –Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Band 2. – P. 1051-1058.

10. Kanchanason V., Plank J. C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement. – 19. Internationale Baustofftagung, 2015. –Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Band 1. – P. 759-766.

11. Rapid hardening concrete modified ultrafine additives / M. Sanytsky, U. Marushchak, B. Rusyn, T. Mazurak // XV International Scientific Conference «Current issues of civil and environmental engineering and architecture, Rzeszow – Lviv – Kosice», 2015. – P. 74-75.