

УДК 666.972

Позняк О.Р., к.т.н., доцент (Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів)

## **МОДИФІКОВАНІ ЦЕМЕНТУЮЧІ СИСТЕМИ ДЛЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ БЕТОНІВ НОВОЇ ГЕНЕРАЦІЇ**

**В статті представлені дослідження фізико-хімічних особливостей процесів гідратації та структуроутворення модифікованих цементуючих систем, що містять добавки полікарбоксилатного типу та мікронаповнювачі.**

**Ключові слова:** цементуючі системи, полікарбоксилати, мікронаповнювачі.

**This paper presents the investigations of physical-chemical peculiarities of hydration process and structure formation of cementitious systems, modified by polycarboxylate type surface-active substances and microfillers.**

**Key words:** cementitious systems, polycarboxylate, microfillers.

**В статье представлены исследования физико-химических особенностей процессов гидратации и структурообразования модифицированных цементующих систем, которые содержат добавки поликарбоксилатного типа и микронаполнители.**

**Ключевые слова:** цементующие системы, поликарбоксилаты, микронаполнители.

**Останнім часом** все ширшого використання набувають конструкційні бетони нової генерації, до яких відносяться високоміцні і високофункціональні бетони (High Performance Concrete), самоущільнюючі бетони (Self Compact Concrete), бетони з реактивними порошками (Reactive Powder Concrete) і високофункціональні фібробетони. Найбільше розповсюдження одержали високофункціональні бетони (HPC) та самоущільнюючі бетони (SCC). Поєднання високих фізико-механічних та експлуатаційних характеристик таких бетонів – підвищеної легковкладальності та міцності, низької газо- та водопроникності, підвищеної корозійної стійкості і довговічності, забезпечують високу надійність конструкцій в різних умовах експлуатації. Передумовою виникнення бетонів нової генерації є дослідження, направлені на створення модифікованих цементуючих систем, які забезпечують покращення експлуатаційних властивостей, зокрема технологічності сумішей, їх однорідності,

високих ранньої та марочної міцностей, довговічності [1, 2].

**Сучасні технології виробництва** бетонів нового покоління базуються на глибокому вивченні процесів, що відбуваються на всіх рівнях структури бетону, з яких виділяють три основних: мікро-, мезо- і макроструктура. На рівні макроструктури бетон складається із зерен крупного заповнювача та матриці, що представлена цементно-піщаним розчином. Рівень мезоструктури включає дрібний заповнювач та матрицю із гідратованого цементу. На мікрорівні гідратований цементний камінь складається з продуктів гідратації (портландиту, еtringіту, гідросилікатів кальцію, гелевидної фази) та негідратованих зерен цементу, пор і води, що заповнює пори. Властивості мікроструктури залежать від мінералогічного складу гідратних новоутворень. Змінюючи склад цементуючої системи та умови тверднення, можна отримати різні типи мікроструктури цементного каменю: ніздрювату, зернисту, волокнисту, стільникову або складну (комбіновану). Міжфазову поверхню та внутрішню поверхню новоутворень у сумі можна вважати поверхнею фаз, що впливає на процеси синтезу властивостей та розвиток корозії каменю [3, 4].

Аналіз світового досвіду останніх років [5] показує, що зростанню ефективності монолітного будівництва з використанням бетонів нової генерації значною мірою сприяє розробка і впровадження якісно нових добавок – суперпластифікаторів нового покоління, ультрадисперсних мікронаповнювачів та добавок поліфункціональної дії.

Введення мінеральних добавок позитивно впливає на властивості бетону, що пов'язано або з фізичним ефектом, який проявляється в тому, що дрібні частинки зазвичай мають тонший гранулометричний склад, ніж портландцемент, або з їх пуцолановою активністю при твердненні цементного каменю. Ефективність наповнювачів у багатьох випадках залежить від питомої поверхні, особливо в тих випадках, коли на їх поверхні адсорбуються або взаємодіють з нею ПАР, диспергуючі агенти, модифікатори поверхні [6, 7].

Концепція одержання бетонів нової генерації полягає в отриманні матеріалу з максимальною щільністю та мінімальними дефектами в структурі – мікротріщинами й порами. Для зменшення неоднорідностей і дефектів як основної умови оптимізації структури бетону, яка є визначальним чинником його основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей, необхідно підвищити дисперсність твердої фази; зменшити товщину прошарків, що склеюють частинки за рахунок оптимального вмісту в'язучих у дисперсійному середовищі; знизити до мінімуму пористість, перевівши пори в мікро- і ультрамікропори [9], що в значній мірі досягається за рахунок використання модифікованих цементуючих систем.

**Метою роботи** є розробка та дослідження процесів структуроутворення модифікованих цементуючих систем: „портландцементний клінкер – активна мінеральна добавка – мікронаповнювач – регулятор термінів тужавіння – суперпластифікатор” для конструкційних бетонів нової генерації.

При проведенні експериментальних досліджень використовували портландцемент ПЦ І-500 ВАТ “Івано-Франківськцемент” з наступними показниками: питома поверхня  $S_{\text{пит}}=325 \text{ м}^2/\text{кг}$ , залишок на ситі №008 – 1,2 мас.%, початок тужавіння – 1 год 10 хв, кінець – 4 год 10 хв, границя міцності при стиску через 2; 7 та 28 діб – 18,5; 29,1 та 52,5 МПа відповідно. З метою надання бетонним сумішам високих показників рухливості та її збереження в часі до їх складу вводили суперпластифікатор на полікарбоксилатній основі (ПК) та мікронаповнювач – вапнякове борошно. В якості мінеральних добавок використано золу-виносення Бурштинської ТЕС та метакоолін.

**Основою конструкційних бетонів** нової генерації є вільнотекуче цементне тісто, яке повинно характеризуватись певною в'язкістю для підтримання високої текучості та попередження розшаровування бетонної суміші. Механізмом для контролю текучості без сегрегації фаз при транспортуванні та формуванні є присутність суперпластифікатора, якість цементного тіста і хімія поверхні частинок дрібної фракції (портландцементу, мікронаповнювачів, мінеральних добавок).

Дослідженнями впливу суперпластифікаторів на полікарбоксилатній основі на текучість цементного тіста встановлено, що введення в цементуючу систему при постійному В/Ц=0,30 1 мас.% ПК забезпечує зростання розпливу циліндра Сутгарда до 110 мм, 2 мас.% ПК – до 180 мм. Для одержання рівнорухливого цементного тіста без добавок необхідно збільшувати кількість води до В/Ц = 0,60 (таблиця). Початкове В/Ц в одиниці об'єму визначає концентрацію частин цементу і відстань між ними до моменту формування структури – початку тужавіння. Згідно даних (таблиця) зміна В/Ц від 0,30 до 0,60 спричиняє збільшення відстані між цементними зернами у 2,7 рази. Вплив В/Ц відношення та суперпластифікаторів на полікарбоксилатній основі на терміни тужавіння цементуючих систем представлено на рис. 1. Визначенням текучості цементного тіста за рівнянням оцінки текучості зв'язних систем показано, що цементна система при В/Ц=0,6 не є зв'язною (коефіцієнт відносної текучості 1,5) і характеризується значним водовідділенням. Модифікована цементуюча система є зв'язною (коефіцієнт відносної текучості 0,5) і текучою, що дозволяє одержувати бетони високої якості.

Таблиця

Відстань між частинками в цементній системі

б/д			2 мас.% ПК		
	В/Ц	d, мкм		В/Ц	d, мкм
жорстка	0,24	0,73	жорстка	0,19	0,42
пластична	0,30	1,09	пластична	0,24	0,73
вільнотекуча	0,60	2,91	вільнотекуча	0,30	1,09

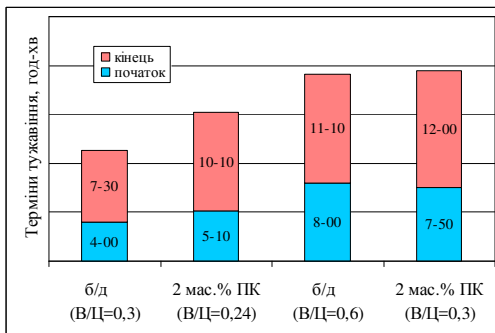


Рис. 1. Вплив В/Ц відношення та суперпластифікаторів ПК на терміни тужавіння цементуючих систем

Адсорбуючись на поверхні цементних часток, молекули полікарбоксилатів створюють мономолекулярний шар товщиною близько 16 нм, що в 3 рази більше, ніж для сульфонафтальінформальдегідів. Гідрофобні довгі розгалужені ланцюги полікарбоксилатів створюють двомірну колоїдну водопроникну плівку, дефлокуючи розчин та забезпечуючи реалізацію структурно-механічного ефекту стабілізації портландцементної системи.

При використанні полікарбоксилатів відбувається збільшення рухливості цементних систем за рахунок зменшення величини надлишкової міжфазної енергії, а також значний вплив на структуроутворення цементуючих систем за рахунок модифікування продуктів гідратації цементних частинок.

Одними з перших кристалічних фаз, що утворюються при гідратації портландцементу, є гідросульфоалюмінат кальцію (етрингіт) та гідроксид кальцію (портландит). Для вивчення фізико-хімічних особливостей росту кристалів портландиту в присутності суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу проводили вирощування монокристалів портландиту з водних розчинів  $\text{CaCl}_2$  і КОН методом зустрічної дифузії [10]. Введення ПК в систему перешкоджає утворенню фазових контактів між кристалами, що пов'язано з появою на поверхні частинок в результаті адсорбції двомірних структур, що складаються з орієнтованих полярними групами до гідрофільних поверхонь дифільних молекул ПК. Утворені на гранях з великою поверхневою активністю, адсорбційні шари полікарбоксилатів суттєво сповільнюють процес росту зародків  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , спричиняючи підвищення їх дисперсності. Ці плівки затримують швидкість росту кристалів та впливають на їх форму (рис. 2), наближаючи її до глобулярної. Змінюючи дисперсність кристалів-зародків шляхом адсорбційного модифікування, блокуванням адсорбційними шарами їх подальшого росту та зміною умов росту, можна керувати стадією виникнення та розвитку нової фази та міцністю кристалізаційних структур в модифікованих цементуючих системах.

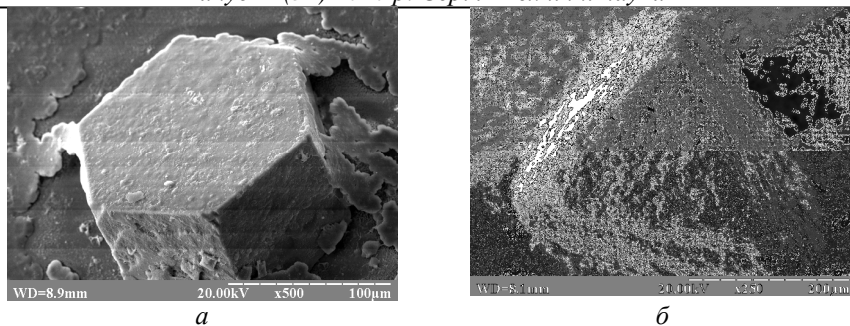


Рис. 2. Мікроструктура монокристалів портландиту, вирощених в середовищі без добавок (а) та в середовищі з добавкою полікарбосилату (б)

Використання в складі цементуючої матриці мінеральних добавок дозволяє знизити вміст клінкерного фонду, підвищує в'язкість та водоутримуючу здатність бетонної суміші, сприяє збільшенню об'єму і ступеню кристалічності новоутворених гідратів, серед яких переважають більш стійкі низкоосновні гідросилікати кальцію, і, як результат, підвищити щільність структури, міцність, довговічність та стійкість бетону в агресивних умовах.

Введення вапнякового мікронаповнювача та мінеральних добавок, що характеризуються розвинутою питомою поверхнею, змінює фізико-хімічні та фізико-механічні взаємодії між частинками в високорухливих системах з виявленням синергетичного ефекту. Рухливість дрібнозернистих бетонних сумішей оцінювали за розпливом циліндра Суттарда [6]. Так, використання 2,0 мас.% ПК та метакаоліну призводить до зростання діаметру розпливу дрібнозернистої бетонної суміші до 200 мм, а бетонна суміш з використанням в якості мікронаповнювача вапнякового борошна характеризується найбільшою рухливістю ( $P=230$  мм), що пов'язано з забезпеченням оптимального розподілу твердих частинок в системі, внаслідок чого вода розташовується не в пустотах, а між зернами матеріалу, відіграючи роль змазки, що створює сприятливі умови для ковзання частинок, мінімізації внутрішнього тертя і збільшення рухливості при однаковому водоцементному відношенні. Слід відзначити, що для отримання високопластичної бетонної суміші без добавок ( $P=170$  мм) необхідно збільшувати водоцементне відношення до 0,46 (рис. 3).

Використання вапнякового борошна та комплексного модифікатора у складі високорухливих цементуючих систем, дозволяє підвищити водоутримувальну здатність до 98,6%, тоді як бездобавочний розчин характеризується водоутримувальною здатністю 90%, що не відповідає вимогам ДСТУ Б.В.2.7-23-96 (рис. 4).

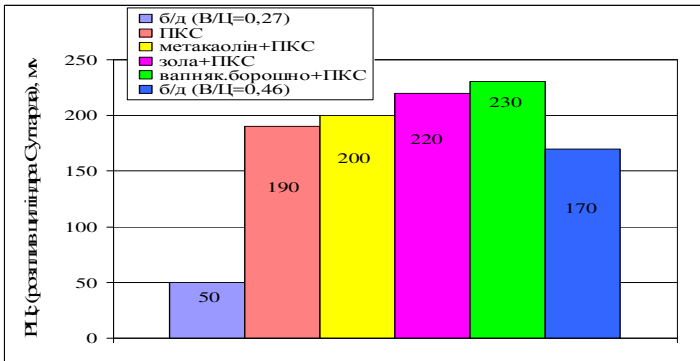


Рис. 3. Вплив ПК та мінеральних добавок на рухливість дрібнозернистої бетонної суміші

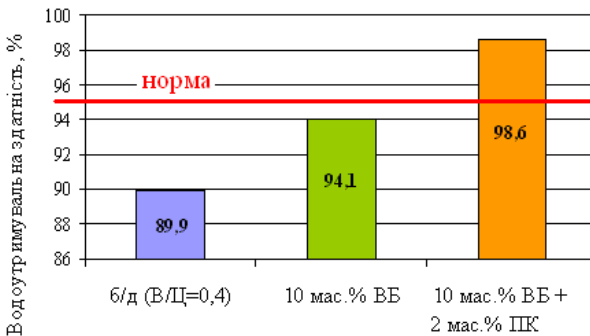


Рис. 4. Водоутримувальна здатність цементуючих систем

Аналіз результатів випробування міцності дрібнозернистого бетону свідчить (рис. 5), що введення 2 мас. % ПК не спричиняє зниження його міцності при підвищеній рухливості порівняно зі складом без модифікаторів (В/Ц=0,27) в усі терміни тверднення. Мінеральні добавки та вапняковий мікронаповнювач прискорюють процеси тверднення, сприяють уцілюенню каменю за рахунок ефекту „дрібних порошоків” та відіграють активну структуроутворюючу роль при твердненні бетонів, створюючи можливість утворення гідратних фаз, що характеризуються в’язкими властивостями в мінеральній неклінкерній частині композицій, зокрема низькоосновних гідросилікатів типу CSH(B) та структурно-активних AF<sub>m</sub>-фаз – гідрогеленіту, гідрокарбоалюмінату кальцію [11].

Використання модифікованих цементуючих систем сприяє водоутримуючій здатності цементного каменю, що забезпечує помірне протікання процесів гідратації портландцементу в нормальних та повітряно-сухих умовах і

усуває виникнення деформацій, що пов'язані з втратою вологовмісту в початковий період. В результаті цього певна кількість води замішування активно бере участь у формуванні новоутворень і міцно зв'язується в гідрати, внаслідок чого втрата вологовмісту дрібнозернистих бетонів з вапняковим мікронаповнювачем становить близько 1,4%. Слід відзначити, що дрібнозернистий бетон з вапняковим борошном (РК=230 мм) у віці 7 діб характеризується деформаціями зсідання в 4,3 рази меншими, ніж бездобавочний рівнорухливий бетон (В/Ц=0,46, Р=170 мм).

Дослідженнями зміни текучості та зв'язності високорухливих модифікованих цементуючих систем встановлено, що введення суперпластифікатора полікарбоксилатного типу та тонкодисперсних мікронаповнювачів та мінеральних доюавок забезпечує оптимальну текучість та зв'язність цементних систем, що дозволяє одержувати бетони високої якості.

1. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво / Рунова Р.Ф., Гоц В.І., Саницький М.А. та ін. – К.: УВПК „ЕксОб“, 2008. – 360с. 2. Позняк О.Р. Сучасні високофункціональні бетони. / Позняк О.Р., Саницький М.А. // Будівельні матеріали та вироби. – 2009. – №3(48). – С.7-8. 3. Рунова Р.Ф. Анализ факторов, определяющих свойства товарных бетонных смесей / Р.Ф. Рунова, И.И. Руденко, В.В. Троян // I Международная научно-практическая конференция „Товарный бетон. Новые возможности в строительных технологиях”. Материалы конференции. – Харьков. – 2008. – С. 16-43. 4. Кривенко П.В. Прогнозная оценка надежности и долговечности цементного камня / П.В. Кривенко // Будівельні матеріали та вироби. – 2003. – № 5. – С. 13-15. 5. Несветаев Г.В. Эффективные бетоны для современного высотного строительства / Г.В.Несветаев //Материалы XI Международной научно-практической конференции. Славянський форум. Дни современного бетона. Запорожье, 2010. – С. 12-18. 6. Калашников В.И. Самоуплотняющийся высокопрочный бетон //Современные бетоны / под общ. ред. А. Ушеров-Маршак. – Запорожье, 2007. – С. 30-39. 7. Чернышов Е.М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) /Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2008. – №5. – С. 30-32. 8. Дворкін Л.Й. Використання техногенних продуктів у будівництві / Л.Й. Дворкін, К.К. Пушкарьова, О.Л. Дворкін, М.О. Кочевих, М.А. Мохорт, М.П. Безсмертний. – Рівне: НУВГП, 2009. – 339 с. 9. Батраков В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы / В.Г. Батраков // Строительные материалы. – 2006. – №10. – С. 4-7. 10. Dave N.G. Preparation and Thermal Decomposition of Calcium Hydroxide Crystals / N.G. Dave, S.K. Chopra //Journal of The American Ceramic Society – Discussion and Notes. – V.49, №10. – P. 575. 11. Саницький М.А. Фізико-хімічні особливості гідратації модифікованих цементних систем / М.А. Саницький, О.Р. Позняк, У.Д. Марущак. //Популярно о цементах и бетонах – 2010. – HEIDELBERGCEMENT, Україна. – С.43-47.

Рецензент: д.т.н., проф. Соболь Х.С. (Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів).