

А. А. Матвиец, аспирант; А. А. Мечай, доцент; М. И. Кузьменков, профессор

## ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗУСАДОЧНЫХ И НАПРЯГАЮЩИХ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

This work is dedicated to the expanding modifier development providing the effect of concrete compensated contraction and expansion. This modifier is to provide the optimum conditions for quick formation of highly sulfate form of calcium hydrosulphoaluminate (ettringite) in thickening system after the concrete has reached sufficient strength. The optimal temperature of furnacing and aggregate size of the modifier, research effect of admixtures on its properties have been selected. Also comparison of properties expanding sulfoaluminate modifier with properties of other expanding additives is carried out. Currently a patent application was submitted and technical specifications for concrete expanding modifier were approved. The modifier test and commercial lines in excess of 200 tons have been produced.

**Введение.** Сегодня цементный бетон стал главным строительным материалом в современном строительстве. Его главный недостаток материала – усадка, возникающая в процессе твердения и связанные с ней негативные растягивающие напряжения в твердеющей системе [1].

Известно, что цементоводные системы по окончании схватывания начинают проявлять усадку, т. е. объемную деформацию сокращения геометрических размеров, длящуюся до пяти лет. Характерные величины линейной усадки в течение 1 года у цементного камня – до 0,3 %, у строительного раствора, включающего цемент, песок и воду, – до 0,15 %, а у бетона – до 0,015 % [2].

Разработка состава и технологии расширяющихся цементов была вызвана необходимостью решать проблему усадочных деформаций бетона. Цемент, обладающий большим потенциалом расширения, в состоянии не только компенсировать вредное влияние растягивающих напряжений, но и напрягать арматуру, заложенную в бетоне.

Расширяющиеся цементы предотвращают трещинообразование от деформаций, связанных с усадкой цементного камня как на поверхности изделий и конструкций, строительных растворов, фасадных слоев и штукатурок, так и внутри бетонных и железобетонных массивов, обеспечивая тем самым монолитность строительных изделий, деталей и сооружений и затрудняя доступ воды и других агрессивных агентов внешней среды.

В Республике Беларусь в настоящее время безусадочные и напрягающие цементы получают путем активации портландцемента расширяющей добавкой, в качестве которой используют смесь импортных компонентов: дорогостоящий глиноземистый клинкер и природный гипс [1].

**Основная часть.** В ходе научной работы на кафедре ХТВМ создан эффективный заменитель данной расширяющей добавки – расширяющий сульфо-алюминатный модификатор или РСАМ. Он синтезируется из смеси фосфо-

гипса, глины месторождения «Кустиха» и мела в соотношении 55 : 30 : 15 соответственно. Оптимальное содержание модификатора в безусадочном цементе равно 10–15 %.

Содержание его свыше 15 % хотя и вызывает увеличение линейного расширения стандартных образцов цементного раствора, но при этом наблюдается существенный спад прочности. Стабильное расширение и самонапряжение цементной композиции наблюдается как при совместном помолу модификатора с портландцементным клинкером и природным гипсом, так и при сухом смешивании с портландцементом, что позволяет вводить его в размолотом виде непосредственно в бетонную смесь.

Свойства РСАМ в зависимости от температуры обжига представлены на рис. 1. Наиболее эффективен расширяющий модификатор, обожженный при температуре 1000 °С. При дальнейшем повышении температуры снижается линейное расширение образцов и замедляется рост прочности. Образцы на бездобавочном портландцементе имели прочность 56,7 МПа, при этом у них наблюдались усадочные деформации, равные 0,12 %.

Рентгенофазовое исследование показало, что полученный расширяющий сульфоалюминатный модификатор имеет сложный минералогический состав. При анализе в спексах четко идентифицируются рефлексы ангидрита, белита и сульфоалюмината кальция. Однако на рентгенограммах помимо рефлексов, отнесенных к указанным соединениям, присутствует ряд других пиков, однозначная идентификация которых представляется затруднительной. В литературе имеются сведения, что в системах со схожим оксидным составом возможно образование сульфоферрита, сульфосиликата, алюминатов и алюмоферритов кальция [3].

С целью исследования влияния примесей на фазовый состав и свойства расширяющего сульфоалюминатного модификатора проводились исследования продуктов обжига смеси фосфогипса, каолина и мела с искусственно вводимыми примесями.

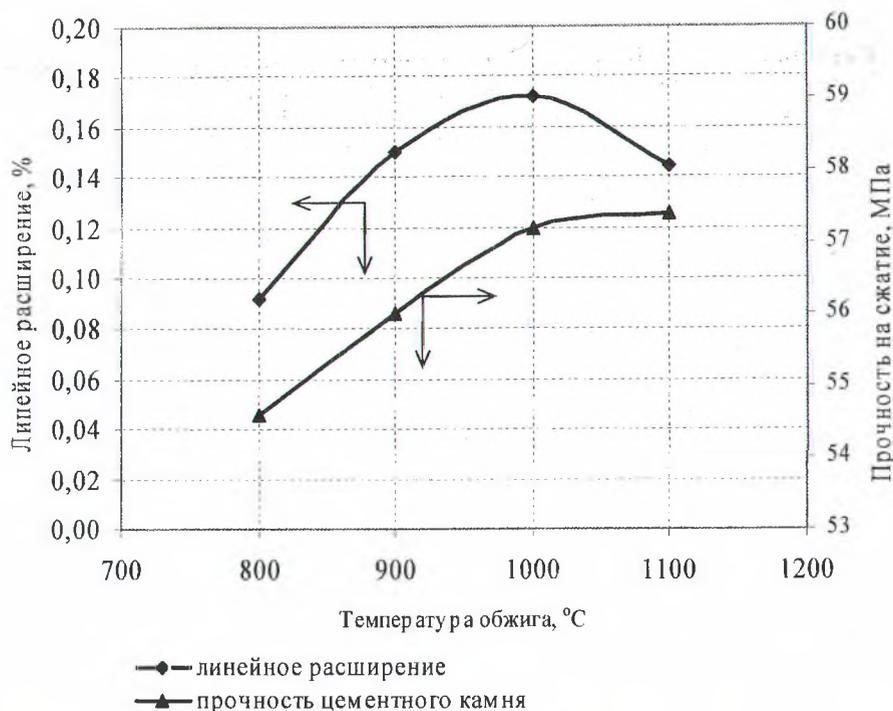


Рис. 1. Линейное расширение и прочность цементного камня в зависимости от температуры обжига расширяющего модификатора

Каолин использовался для того, чтобы исключить влияние на фазовый состав модификатора таких примесей как оксиды натрия, калия, железа и титана, содержание которых в каолине значительно меньше, чем в глине месторождения «Кустиха». В сырьевую смесь, содержащую 55 % фосфогипса, 15 % мела и 30 % каолина, добавляли  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  (в виде карбонатов), а также  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  (в виде оксидов), содержание которых представлено в табл. 1. Конечно, при таком моделировании существует определенная степень некорректности, вызванная различной природой вводимых примесей, однако общая картина их влияния на фазовый состав модификатора может быть получена. Контрольным образцом для сравнения служила смесь фосфогипса, каолина и мела без вводимых примесей.

Анализ данных РФА показал, что фазовый состав спеков, включающих дополнительно введенные примеси, существенно отличается от фазового состава контрольного образца. Рентгенограммы спеков, содержащих  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ , характеризуются отсутствием рефлекса сульфоалюмината кальция, а также значительным уменьшением рефлексов ангидрита.

Вместе с тем на рентгенограммах спеков с добавкой  $\text{K}_2\text{O}$  обнаружен калиево-кальциевый силикат  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , рефлексы которого совпадают с рефлексами  $\text{CaSO}_4$ , имеющими заметно большую интенсивность на фоне общего уменьшения дифракционных отражений данной фазы. Аналогичное соединение ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) обнаружено на рентгенограмме спека с добавкой  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Анализ рентгенограмм спеков, содержащих в качестве дополнительной примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , показал значительное уменьшение дифракционных отражений  $\text{CaSO}_4$  и сульфоалюмината кальция, что вызвано, вероятно, образованием твердых растворов сульфоалюмоферритов кальция.

Рентгенофазовый анализ спеков, содержащих примесь  $\text{TiO}_2$ , обнаруживает значительное смешение рефлекса сульфоалюмината кальция, что связано, видимо, с образованием твердого раствора, аналогичного сульфоалюмоферриту кальция.

Для подтверждения сделанных выводов было проведено исследование влияния примесей на линейное расширение цементного раствора и на прочность цементного камня, которые являются критерием качества расширяющего модификатора. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 подтверждают сделанные ранее предположения о негативном воздействии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}_2$  на качество расширяющего модификатора.

Существенный рост прочности показывает цемент на основе модификатора с примесью  $\text{Na}_2\text{O}$ , что является интересным фактом и требует дальнейших исследований.

С целью изучения влияния тонкости помола расширяющего модификатора на свойства безусадочного цемента, был проведен эксперимент, результаты которого представлены в табл. 2. При этом был произведен рассев по крупности зерен молотого расширяющего модификатора на различные фракции, которые вводились в портландцемент в количестве 15 % от массы получаемого продукта.

**Влияние примесей на линейное расширение цементного раствора  
и прочность цементного камня**

Примесь	Содержание, мас. %	Линейное расширение, %	Прочность в возрасте 28 сут, МПа	
			на сжатие	на изгиб
Na <sub>2</sub> O	1,5	0,23	59,4	7,5
	3	0,18	62,3	8,6
	4,5	0,12	64,8	8,8
K <sub>2</sub> O	1,5	0,25	57,1	6,1
	3	0,22	58,1	6,3
	4,5	0,19	57,9	6,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0,25	56,6	6,2
	4	0,23	57,0	6,3
	6	0,20	56,9	7,1
TiO <sub>2</sub>	1,5	0,23	56,9	6,5
	3	0,20	57,2	6,1
	4,5	0,19	57,9	6,2
Образец без примесей		0,27	56,2	6,5

Наибольшей активностью обладает расширяющий модификатор с размерами зерен, находящимися в диапазоне 80–320 мкм. Это объясняется тем, что более тонкомолотый продукт взаимодействует с минералами клинкера в период, когда цементная матрица не обладает достаточной жесткостью, что не приводит к появлению в системе расширяющего эффекта. Грубомолотый модификатор вступает в реакции в поздние сроки и не может вызвать расширения и уплотнения цементной композиции. Исследования гидратации и твердения цементного камня на безусадочном цементе, активированного расширяющим сульфоалюминатным модификатором, показали, что в период от начала затворения до 3 сут идет интенсивное образование трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция (этрингита), которое стабилизируется к 7 сут, что подтверждается исследованием зависимости линейного расширения стандартных образцов от времени твердения (рис. 2). Это позволяет стабилизировать линейное расширение и избежать разрушения структуры цементного камня и, соответственно, снижения прочности. К 28 сут твердения

основная часть гидросульфоалюмината кальция переходит в низкосульфатную форму. Однако гидросиликатная матрица цементного камня к этому времени приобретает достаточную жесткость, что предотвращает существенные усадочные явления. Методом сканирующей электронной микроскопии кристаллы этрингита регистрируются в образцах 1–3-суточная возраста. В процессе дальнейшего твердения из-за большого количества гелеобразных новообразований различить их становится практически невозможным.

Для сравнения свойств расширяющего модификатора со свойствами других расширяющих добавок были отобраны российская, добавка ИР-1, добавка на основе обожженного при 750 °С алунита, добавка на основе глиноземистого цемента и природного гипса. Результаты испытаний указанных добавок представлены на рис. 3 и табл. 2. Как показывает анализ полученных данных, синтезированный расширяющий сульфоалюминатный модификатор для безусадочных и напрягающих цементов и бетонов практически не уступает наиболее распространенным аналогам.

Таблица 2

**Свойства образцов в зависимости от размера фракций  
расширяющего сульфоалюминатного модификатора**

Размер зерен, мкм	Линейное расширение, %	Прочность, МПа	
		на сжатие	на изгиб
0–80	0,09	56,7	6,1
80–160	0,19	56,2	6,2
160–320	0,18	56,8	6,4
320–630	0,04	55,1	5,9
630–1250	–0,05	54,8	5,1

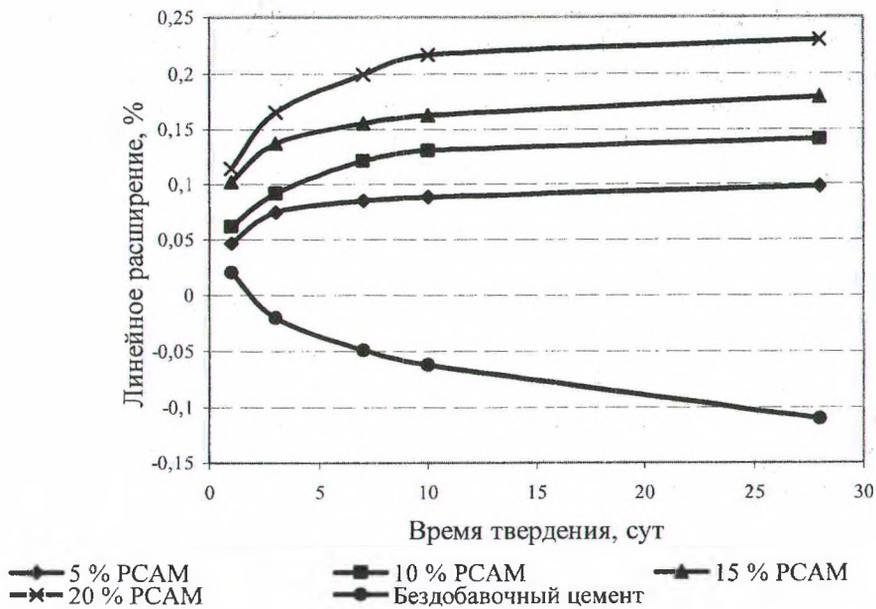


Рис. 2. Зависимость линейного расширения стандартных образцов цементного раствора от времени твердения

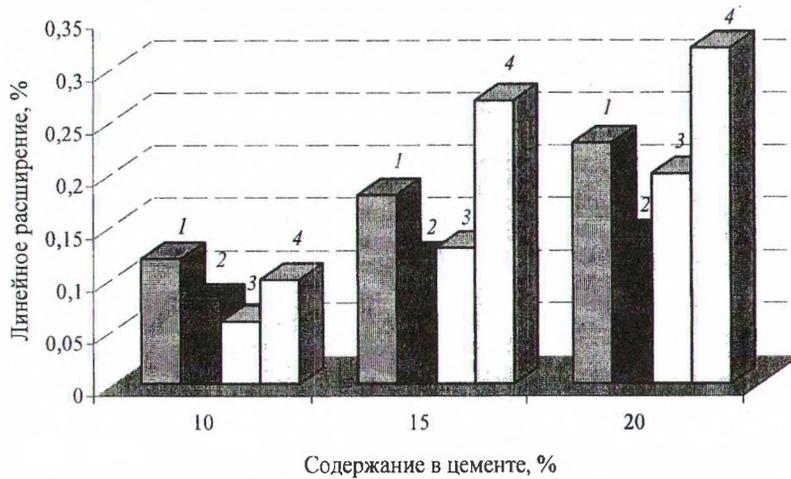


Рис. 3. Зависимость линейного расширения стандартных образцов цементного раствора от вида расширяющих добавок и их содержания: 1 – РСАМ; 2 – ИР-1; 3 – обожженный алунит; 4 – глиноземистый цемент и природный гипс

Таблица 3

**Прочность цементных образцов с различными расширяющими добавками**

Шифр добавки	Содержание добавки в цементе, мас. %	Прочность цементных образцов, МПа	
		на сжатие	на изгиб
1	10	57,2	6,7
1	15	57,0	6,3
1	20	53,1	5,3
2	10	54,9	6,4
2	15	53,3	6,6
2	20	49,4	6,2
3	10	57,2	5,9
3	15	53,8	5,6
3	20	52,2	5,3
4	10	54,1	6,2
4	15	52,1	6,0
4	20	48,7	5,8

В настоящее время на Петриковском керамзитовом заводе ОАО «Гомельский ДСК» налажен промышленный выпуск расширяющего сульфоалюминатного модификатора, свойства которого не уступают лабораторному аналогу.

**Заключение.** Таким образом, разработанный расширяющий сульфоалюминатный модификатор для получения безусадочных цементов и бетонов соответствует всем необходимым требованиям и может применяться в строительстве. Испытания полученного цемента и бетона в более поздние сроки твердения показали отсутствие сбросов прочности и колебаний линейного изменения объема. Испытания в аккредитованных лабораториях подтвердили сделанные выводы и послужили основанием рекомендовать к применению новый расширяющий модификатор в следующих областях:

– монолитное бетонирование для предотвращения усадочных деформаций и получения эффекта самоупрочнения бетона 1–2 МПа;

– в составе сухих строительных смесей для предотвращения образования трещин в штукатурке;

– в составе гидроизоляционных растворов при строительстве подземных бетонных сооружений.

В настоящее время расширяющий модификатор используется в ООО «Аркас» (г. Брест) и ЗАО «Парад» (г. Минск), также разработаны и утверждены технологический регламент и технические условия.

#### Литература

1. Тур, В. В. Напрягающий бетон – материал грядущего века / В. В. Тур // Архитектура и строительство. – М., 1999. – № 6. – С. 27–29.

2. Пат. 2211194 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С04В7/02. Расширяющая добавка, гидравлическое вяжущее с указанной добавкой и способ его изготовления / Б. Э. Юдович, Г. М. Кириллов, Д. Грилли. – № 2002107243/03; заявл. 22.03.02, опубл. 27.08.03 // Бюл. № 24. – 3 с.

3. Кузнецова, Т. В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы / Т. В. Кузнецова. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.