

Расширяющий сульфоалюминатный модификатор для компенсации усадочных деформаций бетонов и растворов

Н.С. ПРОТЬКО, канд. техн. наук, РУП «Институт БелНИИС»;

А.А. МЕЧАЙ, канд. техн. наук, УО «Белорусский государственный технологический университет» (БГТУ), г. Минск, Беларусь

Часть 1

Приводятся результаты исследований по разработке расширяющей сульфоалюминатной добавки (РСАМ), изготовление которой осуществляется на предприятии по производству керамзита. Изучение свойств добавки РСАМ и ее влияния на физико-механические характеристики бетонов и растворов показало эффективность применения модификатора для компенсации усадочных деформаций цементных бетонов и растворов. Приведены предложения по совершенствованию нормативных документов, учитывающих применение энергоактивных вяжущих.

Среди широкой номенклатуры химических и минеральных модификаторов особое место занимают добавки, которые придают цементным композициям способность расширяться при твердении.

В Российской Федерации в последнее десятилетие осуществляется активные разработки и применение такого вида добавок [1–4]. По своему составу расширяющие добавки подразделяют на:

- алюминатно-сульфатные;
- алюминатно-оксидные;
- оксидные.

В соответствии с действующим в РФ ГОСТ 24211-2003 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия» расширяющие добавки должны обеспечивать деформации расширения при твердении в воде в течение 28 суток не менее 0,2%. Для придания энергоактивности вяжущему расширяющая добавка может размалываться совместно с цементным клинкером на цементном заводе или дозироваться в размолотом виде при приготовлении бетонной смеси.

При выполнении РУП «Институт БелНИИС» государственной программы [5] по разработке эффективных материалов и конструкций, обладающих, в том числе, компенсированной усадкой или самонапряжением, совместно с БГТУ (г. Минск) по-

лучен отечественный расширяющий сульфоалюминатный модификатор – добавка РСАМ.

Разработка расширяющего сульфоалюминатного модификатора

На кафедре химической технологии вяжущих материалов БГТУ (г. Минск) в течение ряда лет проводились исследования, направленные на получение расширяющей сульфоалюминатной добавки, которая при совместном помоле с цементным клинкером позволяла бы получить энергоактивное вяжущее. Прототипом такой добавки послужил сульфоалюминатный клинкер, полученный обжигом смеси известняка, боксита и гипса и использованный еще в первой половине прошлого века Г. Лоссье в качестве расширяющей добавки при получении расширяющегося или безусадочно-го цемента [6].

Учитывая, что в Беларуси указанные сырьевые компоненты отсутствуют, для синтеза добавок с необходимой минералогической основой, которая включала бы ангидрит, твердые растворы сульфоалюмината и сульфосиликата кальция, метакаолинит, аморфные кремнезем и глинозем, использовались фосфогипс, глина и мел, смесь которых обжигалась при температуре 900–1100°C. Предполагалось, что наличие вышеуказанных компонентов в составе добавки позволило бы значительно интенсифицировать гидратационные и кристаллизационные процессы в цементном камне с целью создания эффекта расширения и самонапряжения.

Более ранние исследования в этом направлении в БГТУ [7, 8] были посвящены получению сульфоалюминатных добавок, синтезированных на основе двухкомпонентной сырьевой смеси, содержащей фосфогипс и глину. Такие добавки предназначались для получения добавочных быстротвердеющих цементов. Было установлено, что свойства добавок существенно зависели

от химического состава глин, что резко сокращало перечень месторождений, пригодных для производства модификатора. В связи с этим было высказано предположение, что введение в состав сырьевой смеси кальцийсодержащего компонента позволило бы расширить сырьевую базу за счет использования практически любых месторождений глин.

Использование в сырьевой смеси карбоната кальция (в виде мела) обусловлено недостаточным количеством оксида кальция в составе глин для образования соединений необходимой стехиометрии, а также необходимостью связывания вредных примесей при обжиге в балластные соединения. Глины, использовавшиеся для синтеза РСАМ, отличались содержанием примесных оксидов (Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2), которые препятствуют образованию сульфоалюмината и сульфосиликата кальция при формировании минералогического состава.

Термодинамический расчет соответствующих реакций в системе «фосфогипс–мел–глина» при обжиге показал, что процессы фазообразования в данной системе при температуре 700–1100°C позволяют получить продукт синтеза с необходимой минералогической основой, включающей ангидрит, сульфоалюминат и сульфосиликат кальция. В то же время обнаружилась вероятность значительного влияния примесей, содержащихся в глинах, на ее формирование. Оксид железа (III) активно связывает CaO и Al_2O_3 , препятствуя образованию сульфоалюмината и сульфосиликата кальция при синтезе РСАМ. При этом образуются твердый раствор типа $\text{C}_3\text{A}_{2,75}\text{F}_{0,25}\text{CS}-\text{C}_3\text{F}_3\text{CS}$, а также $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, обладающие слабыми вяжущими свойствами. Достаточно велика вероятность образования геленита, являющегося гидравлически инертным веществом. В то же время при наличии в системе избыточного количества CaO и взаимодействии с ним геленита происходит разложение последнего с образованием алюмината и силиката кальция.

Значительный интерес при исследовании процессов фазообразования в системе «фосфогипс–мел–глина» представляет взаимодействие щелочных примесей с основными минералообразующими оксидами. Отрицательное изменение энергии Гиббса при этом достаточно велико и позволяет предположить значительное влияние щелочных оксидов на фазовый состав РСАМ. Щелочные силикаты и алюмосиликаты, термодинамическая вероятность образования которых очень высока, могут связывать значительное количество активных SiO_2 и Al_2O_3 , необходимых для получения сульфатоалюмината и сульфосиликата кальция. Расположение сульфата кальция в исследуемом интервале температур термодинамически маловероятно.

Проведенные исследования выявили также факт ускорения процессов минералообразования в присутствии фтор- и фосфорсодержащих соединений, находящихся в составе фосфогипса, что выражается в снижении температуры образования необходимой минералогической основы на 150–200°C по сравнению с сырьевой смесью, включающей природный гипс.

Данный факт является предпосылкой наличия в РСАМ не только ангидрита, сульфатоалюмината, сульфосиликата кальция, но и аморфного SiO_2 и метакаолинита, играющих важную роль в процессе гидратации. Предотвращение интенсивного газовыделения фторсодержащих примесей при обжиге достигается за счет нейтрализации его кислых соединений карбонатом кальция при приготовлении сырьевого шлама.

Таким образом, установлено негативное влияние на качество РСАМ примесей Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , TiO_2 , препятствующих образованию сульфатоалюмината и сульфосиликата кальция и способствующих образованию малоактивных и балластных соединений. Модифицирование сырьевой смеси дополнительным количеством карбоната кальция дает возможность управления синтезом РСАМ на основе глин различных месторождений, что позволяет получить необходимую минералогическую основу, а также минимизировать выделение фторгазов при обжиге. Необходимая концентрация CaCO_3 в сырьевой смеси является индивидуальной для каждой глины и зависит от содержания в ее составе Al_2O_3 , вредных примесей и соотношения между ними [7].

Расширяющий сульфатоалюминатный модификатор (добавка РСАМ) синтезирован на кафедре химической технологии вяжущих материалов БГТУ г. Минска в 2002 г. Для получения необходимой минералогической основы при синтезе добавки использовали фосфогипс ОАО «Гомельский хими-

Таблица 1

Характеристики различных партий добавки РСАМ							
№ партии РСАМ	Цвет гранул	Массовая доля, %		Плотность РСАМ, кг/м ³	Самонапряжение, МПа при определении в возрасте, сут.		
		Al_2O_3	SO_3		1	14	28
1	Бежево-розовый	10,27	15,72	2715	0,40	1,12	1,39
2	Светло-коричневый	7,8	24,22	2890	0,67	1,65	2,0
3	Светло-коричневый	6,34	28,45	2890	0,62	1,46	1,95
Новолукомль	Светло-коричневый	5,7	30,18	2990	0,78	1,52	1,9

Примечание: Химический состав различных партий РСАМ определен в Центральной лаборатории филиала РУП «БЕЛГЕОЛОГИЯ», истинная плотность по ГОСТ 310.2-76.

ческий завод – 45,0–65,0%, глину месторождения «Кустиха» – 25,0–35,0%, добываемую ОАО «Керамзит» (в настоящее время Петриковский керамзитовый завод ОАО «Гомельский ДСК») и мел месторождения «Колядичи» – 10,0–20,0%.

При изготовлении добавки в лабораторных условиях из смеси сырьевых компонентов и воды готовили гранулы, которые обжигали до неполного спекания при температуре 1000°C. Скорость подъема температуры составляла 6–7°C/мин., время выдержки – 20 минут. После обжига гранулы подвергались естественному охлаждению на воздухе. Полученные гранулы размалывались до различной дисперсности. На основании исследований влияния на самонапряжение вяжущего (смеси цемента и РСАМ) дисперсности и содержания РСАМ в вяжущем, совместно с РУП «Институт БелНИИС» были установлены оптимальная дисперсность добавки и ее содержание в вяжущем (10–15%). Самонапряжение определяли по СТБ 1335-2002 «Цемент напругающий. Технические условия». Гранулы добавки оптимального состава имели светло-коричневый цвет, истинная плотность полученного материала составила 2890 кг/м³, самонапряжение вяжущего с РСАМ 1,65 МПа. На получение вяжущего с расширяющей добавкой РСАМ была оформлена заявка на изобретение [9].

Изготовление расширяющей добавки в виде гранул хорошо вошло в технологический процесс производства керамзита на Петриковском керамзитовом заводе ОАО «Гомельский ДСК». Кроме того, месторождение глины «Кустиха» расположено в 7 км от завода, а с ОАО «Гомельский химический завод» имеется железнодорожное сообщение.

На производство добавки РСАМ были разработаны технологический регламент, подробные рекомендации по подготовке

производства для выпуска добавки РСАМ, ТУ ВУ 100354659.411-2005 «Расширяющий сульфатоалюминатный модификатор для бетонов и растворов». В соответствии с техническими условиями для получения добавки РСАМ, готовой к применению, гранулы должны быть размолоты до остатка на сите №008 не более 5,0%. Эффективность добавки, в качестве расширяющей, определяется по методике СТБ 1335-2002 при испытании вяжущего, содержащего 10–15% добавки РСАМ. При этом вяжущее, состоящее из смеси добавки РСАМ и бездобавочного портландцемента, содержащего C_3A в пределах 3–7%, должно обеспечивать при определении в возрасте 28 суток линейное расширение не менее 0,05%, самонапряжение не менее 1,0 МПа.

В таблице 1 приведены характеристики трех промышленных партий добавки РСАМ, выпущенных в течение 2004–2006 гг. общим объемом около 200 т. В таблице 1 также приведены результаты испытаний расширяющей добавки, полученной в лабораторных условиях БГТУ на основе глины месторождения «Лукомль» (в таблице 1 без номера) по технологии пластического фор-



Таблица 2

Влияние пластифицирующих добавок на изменение сроков схватывания вяжущего с РСАМ				
Вяжущее	Цемент (Ц)	Ц+РСАМ	Ц+РСАМ+С-3 (0,7%)	Ц+РСАМ+ Melment F10 (1%)
В/Вяз	0,245	0,245	0,245	0,245
Начало схватывания	4 ч. 20 мин.	5 ч. 25 мин.	7 ч. 05 мин.	7 ч. 25 мин.
Конец схватывания	5 ч. 40 мин.	6 ч. 25 мин.	9 ч. 00 мин.	—

Таблица 3

Влияние ускорителей схватывания и твердения и комплексных добавок на изменение сроков схватывания вяжущего с РСАМ				
Вяжущее	Цемент	Ц+РСАМ+ФК(3%)+С-3(0,6%)	Ц+РСАМ+ Melment F10 (0,5%)+ФК (1,5%Мсм)	Ц+РСАМ+Melment F10 (1%)+НН(1%)
В/Вяз	0,265	0,265	0,265	0,265
Начало схватывания	2 ч. 30 мин.	2 ч. 05 мин.	18 мин.	4 ч. 50 мин.
Конец схватывания	3 ч. 00 мин.	4 ч. 20 мин.	23 мин.	6 ч. 10 мин.

мования, используемой ОАО «Завод керамзитового гравия» (г. Новолукомль) при производстве керамзита. Использовались также фосфогипс и мел, изменилось только соотношение компонентов.

Из представленных в таблице 1 характеристик добавки РСАМ следует, что для получения напрягающего вяжущего марки НЦ-2, определяемой по методике СТБ 1335-2002, содержание $A1_2O_3$ должно находиться в пределах 6–8%, SO_3 – 20–30%. Расширяющая добавка РСАМ может быть получена в том числе и по технологии пластического формования, используемой ОАО «Завод керамзитового гравия» (г. Новолукомль) при производстве керамзита.

Исследование свойств расширяющей добавки

С помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, а также сканирующей электронной микроскопии установлено, что РСАМ значительно активизирует процессы гидратации и кристаллизации цементного камня.

Установлено, что в его присутствии изменяются условия формирования, структура и состав продуктов новообразований в сторону увеличения количества хорошо закристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция с различным строением кристаллов типа гиролита, афвиллита, $CSH(V)$, создающих прочный пространственный кристаллический каркас, причем ускоренная кристаллизация гидросиликатного геля, повышенное количество которого образуется вследствие интенсивной пуццоланизации цементного камня аморфным SiO_2 и метакаолинитом, происходит за счет наличия этрингита, выполняющего роль центров кристаллизации, а также армирующих и расширяющих твердеющую систему.

*В скобках указана дозировка добавок в процентах от массы (цемент+РСАМ).

Обнаружено явление активации нерастворимого ангидрита за счет фтор-, фосфор- и щелочесодержащих примесей, вследствие чего он активно участвует в процессе гидратации, образуя в 1–3 суток твердения вторичный этрингит и гидросульфосиликат кальция.

Исследование свойств добавки РСАМ начинали с изучения ее влияния на сроки схватывания теста из вяжущего (цемент+РСАМ), в том числе модифицированного различными по эффекту действия химическими добавками. В таблицах 2 и 3 приведены отдельные результаты исследований.

В смеси с добавкой РСАМ использовались:

- бездобавочный цемент ПЦ 500-Д0 производства ОАО «Красносельскстройматериалы»;
- суперпластификатор С-3, получаемый на основе натриевых солей продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида;
- суперпластификатор Melment F10 – сульфированный меламин-формальдегид, ускоритель схватывания и твердения формиат кальция (ФК)*;
- ускоритель твердения и противоморозная добавка нитрит натрия (НН).

Анализ результатов показывает, что добавка РСАМ не приводит к сокращению сроков схватывания вяжущего по сравнению со сроками схватывания цементного теста; применение добавок С-3 или Melment F10 приводит к удлинению сроков схватывания теста из вяжущего с добавкой РСАМ; формиат кальция приводит к резкому сокращению сроков схватывания в присутствии пластификатора Melment F10, а при совместном введении с добавкой С-3 сроки схватывания не сокращаются; нитрит натрия в смеси с Melment F10 не приводит к сокращению сроков схватывания.

Исследования влияния пластифицирующих добавок на физико-механические характеристики цементных композиций с

РСАМ показали, что применение добавок суперпластификаторов в бетонных смесях с добавкой РСАМ позволяет без снижения водовяжущего отношения повысить плотность смеси, прочность на растяжение при изгибе, прочность на сжатие, самоупрочнение при некотором снижении прочности бетона и самоупрочнения в суточном возрасте. Например, при применении добавки С-3 в композициях с РСАМ прочность на сжатие и самоупрочнение увеличивается не менее чем на 15%.

Библиографический список:

1. Титова Л. А., Бейлина М. И. Расширяющие добавки для бетонов нового поколения // Бетон и железобетон. – 2001, № 4, с. 24–27.
2. Патент №2149843 «Расширяющая добавка к цементу». Оpubл. 27.05.2000, БИ №15.
3. Патент № 2211194 «Расширяющая добавка, гидравлическое вяжущее с указанной добавкой и способ его изготовления». Оpubл. 27.08.2003, БИ №24.
4. Патент № 2211194 «Расширяющая добавка, гидравлическое вяжущее с указанной добавкой и способ его изготовления» // Юдович Б. Э., Кириллов Г.М., Грили Д. – № 2002107243/03, заявл. 22.03.02., опубл. 27.08.2003. Бюл. №24.
5. Провести исследования, разработать и внедрить новые композиции бетона, химические и минеральные модификаторы к ним, технологию приготовления и транспортирования бетонных и растворных смесей, обеспечивающие изготовление эффективных материалов и железобетонных конструкций, в том числе с компенсированной усадкой или самоупрочнением // Отчет о НИР (заключит.) / УП «Институт БелНИИС»: рук. темы Н.П. Блещик. №20023797, – Минск, 2004.
6. Михайлов В. В., Литвер С. Л. Расширяющие и напрягающие цементы и самоупрочненные конструкции. – М.: Стройиздат, 1974.
7. Кузьменков М. И., Мечай А. А., Кушицкая Т. С. Влияние состава глины на минералообразование и свойства сульфалоомосиликатной добавки // Цемент и его применение, 1998, № 5–6, с. 17–19.
8. Мечай А.А. Получение высокоактивного белитового цемента модифицированием его сульфалоомосиликатной добавкой: Автореферат канд.техн. наук: 05.17.11. – Мн., 1999, 19 с.
9. Патент ВУ 8696. «Способ получения расширяющей добавки в цемент».