

## РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА АКТИВАЦИИ ГИДРАТАЦИОННЫХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗУСАДОЧНЫХ И НАПРЯГАЮЩИХ РАСТВОРОВ И БЕТОНОВ

Мечай А.А., кандидат технических наук, доцент, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Матвиец А.А., аспирант, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

В настоящее время ведутся обширные исследования по созданию новых эффективных строительных материалов, в том числе безусадочных цементов. Данный вид цементов стали применять сравнительно давно, но их широкое распространение сдерживается относительно высокой стоимостью, по сравнению с бездобавочными цементами.

Применение безусадочных цементов в бетонах позволяет существенно увеличить их эксплуатационные характеристики, такие как трещиностойкость, влаго- и газонепроницаемость, стойкость к агрессивным средам, морозостойкость и др.

Наиболее распространенным способом получения безусадочных цементов является химическая активация обычного портландцемента различными добавками. Обычно в качестве таких активирующих добавок выступают дорогостоящие импортные материалы [1].

В Республике Беларусь безусадочные цементы получают путем активации портландцемента расширяющей добавкой. В качестве добавки используют дорогостоящий импортный глиноземистый клинкер и природный гипс [1].

Систематических научных исследований по замене этого дорогостоящего компонента на материалы с более низкой стоимостью нет. Следовательно, возникает объективная необходимость исследовать возможности управления процессами расширения и самоупрочнения цементных композиций, активированных расширяющим сульфоалюминатным модификатором (РСАМ), полученным из природного и техногенного сырья Республики Беларусь. Это будет способствовать организации промышленного производства безусадочных цементов и бетонов с компенсированной усадкой и самоупрочнением.

Научная новизна работы заключается в выявлении, изучении и регулировании факторов, воздействующих в нужном направлении на протекание процесса расширения и самоупрочнения в цементном камне при использовании сульфоалюминатного модификатора.

Основная задача при управлении процессами твердения сводится к обеспечению оптимальных условий для быстрого образования высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция в твердеющей системе в период после достижения цементным камнем достаточной прочности. Литературные

исследования показывают, что данный эффект могут обеспечить дополнительно вводимые в твердеющую цементную систему сульфоалюминат и сульфат кальция.

Практическая значимость работы состоит в получении в Республике Беларусь безусадочных цементов со значительно более низкой стоимостью по сравнению с безусадочными цементами, используемыми в настоящее время.

Исследование физико-механических свойств цементного камня проводилось по стандартным методикам с привлечением новейшего оборудования. Для изучения закономерностей изменения состава и структуры новообразований использовалась сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ.

В настоящее время на Петриковском керамзитовом заводе ОАО «Гомельский ДСК» налажен промышленный выпуск РСАМ, свойства которого не уступают лабораторному аналогу (табл. 1), который активно используется ЗАО «Парад» (г. Минск) и ООО «Аркас» (г. Брест).

Таблица 1 – Физико-механические свойства безусадочного цемента на основе РСАМ

Модификатор	Содержание в цементе, %	Нормальная плотность, %	Сроки схватывания		Прочность, МПа		Линейное расширение, %	Самонапряжение, МПа
			начало, ч-мин	конец, ч-мин	на сжатие	на изгиб		
Лабораторный	15	28	1-30	4	34,2	6,9	0,21	1,9
Промышленный	15	27	1-35	4	37,2	6,7	0,18	2,0
Недобавочный цемент	-	26	1-35	4-35	36,3	6,2	-0,12	-

Для получения необходимой минералогической основы при синтезе расширяющего сульфоалюминатного модификатора (активатора) гидратационных процессов в цементном камне использовали фосфогипс Гомельского химического завода, глину месторождения «Кустиха» и мел месторождения «Колядичи». Использование в сырьевой смеси дополнительного количества карбоната кальция (в виде мела) обусловлено недостаточным количеством оксида кальция в составе глин для образования соединений необходимой стехиометрии. Соотношение исходных компонентов сырьевой смеси и температура обжига определялись экспериментально, при этом добивались оптимального соотношения между сульфоалюминатом кальция и ангидритом.

Рентгенофазовое исследование показало, что полученный расширяющий сульфоалюминатный модификатор имеет сложный минералогический состав. При анализе в спексах (рис 1.) четко идентифицируются рефлексы ангидрита ( $d=0,349; 0,232; 0,220; 0,208; 0,187$  нм), сульфосиликата кальция ( $d=0,319; 0,298; 0,284; 0,256; 0,217$  нм) и сульфоалюмината кальция ( $d=0,412; 0,375;$

0,252 нм). 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, алюминатов и алюмоферритов кальция [3].

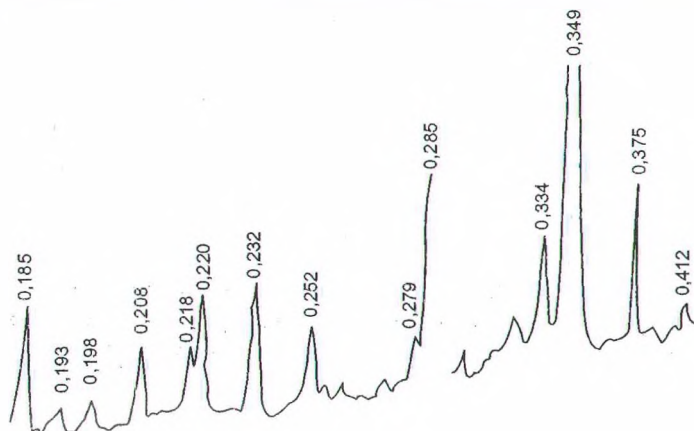


Рисунок 1 – Рентгенограмма расширяющего сульфоалюминатного модификатора.

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.

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. 2. 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 (рис 2.) 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  $\text{Na}_2\text{O}$ , характеризуется отсутствием рефлекса сульфоалюмината каль-

ния, а также значительным уменьшением рефлексов ангидрита.

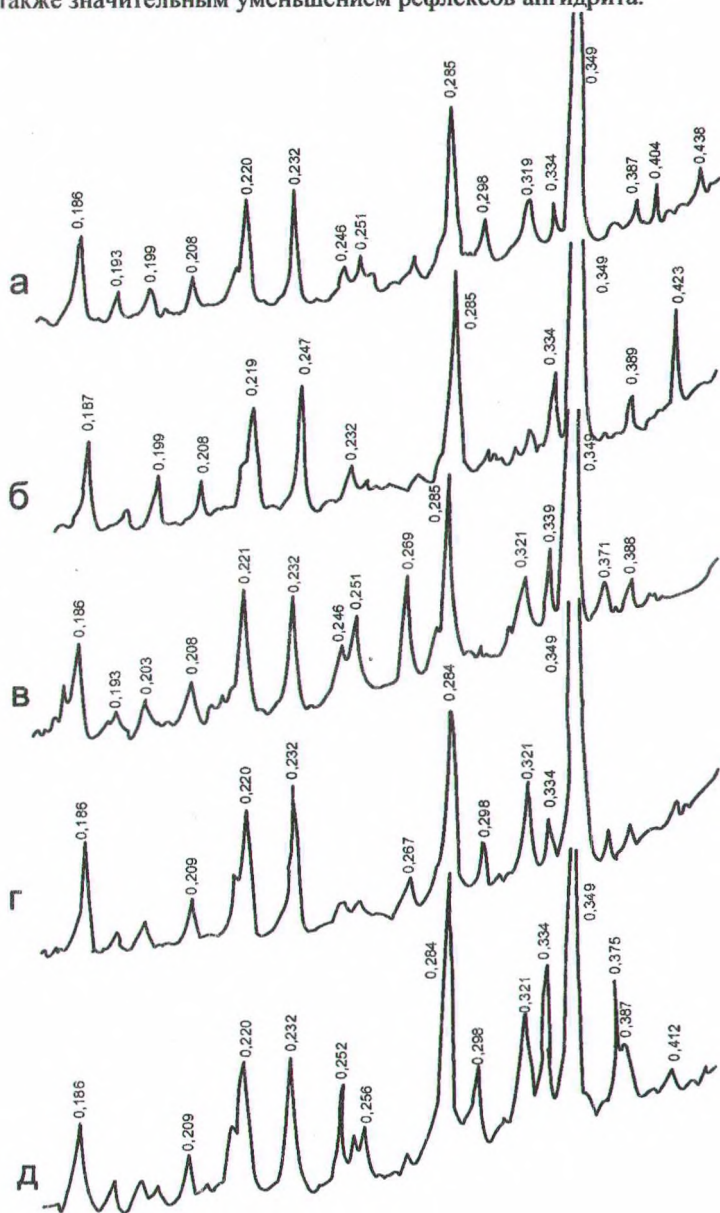


Рисунок 2 – Рентгенограммы спеков, включающих введенные примеси: а) 4,5% Na<sub>2</sub>O; б) 4,5% K<sub>2</sub>O; в) 6% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; г) 4,5% TiO<sub>2</sub>; д) без примесей

Вместе с тем, на рентгенограммах спеков с добавкой  $K_2O$  обнаружен нелинейно-кальциевый силикат  $K_2O-CaO-SiO_2$  ( $d = 0,199; 0,164$  нм), рефлексы которого совпадают с рефлексами  $CaSO_4$ , имеющими заметно большую интенсивность на фоне общего уменьшения дифракционных отражений данной фазы. Аналогичное соединение ( $Na_2O-CaO-SiO_2$ ) обнаружено на рентгенограмме спека с добавкой  $Na_2O$  ( $d = 0,438; d = 0,268; 0,188$  нм).

Анализ рентгенограмм спеков, содержащих в качестве дополнительной примеси  $Fe_2O_3$ , показал значительное уменьшение дифракционных отражений  $CaSO_4$  ( $d = 0,350; 0,285; 0,159; 0,156$  нм) и сульфоалюмината кальция ( $d = 0,375$  нм), что вызвано, вероятно, образованием твердых растворов сульфоалюмоферритов кальция.

Рентгенофазовый анализ спеков, содержащих примесь  $TiO_2$ , обнаруживает значительное смещение рефлекса сульфоалюмината кальция, что связано, видимо, с образованием твердого раствора, аналогичного сульфоалюмоферрита кальция.

Для подтверждения сделанных выводов было проведено исследование влияния примесей на свойства РСАМ. При этом главными показателями являлось влияние примесей на линейное расширение и самонапряжение цементного раствора и на прочность цементного камня, которые являются критерием качества расширяющего модификатора. Модификатор вводился в цемент в количестве 10 %. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Влияние примесей на линейное расширение цементного раствора и прочность цементного камня

Примесь	Содержание, мас. %	Линейное расширение, %	Самонапряжение, МПа	Прочность в возрасте 28 сут МПа	
				на сжатие	на изгиб
$Na_2O$	1,5	0,23	1,8	59,4	7,5
	3	0,18	1,5	62,3	8,6
	4,5	0,12	1,5	64,8	8,8
$K_2O$	1,5	0,25	2,1	57,1	6,1
	3	0,22	1,9	58,1	6,3
	4,5	0,19	1,9	57,9	6,7
$Fe_2O_3$	2	0,25	1,8	56,6	6,2
	4	0,23	1,7	57,0	6,3
	6	0,20	1,4	56,9	7,1
$TiO_2$	1,5	0,23	1,9	56,9	6,5
	3	0,20	1,9	57,2	6,1
	4,5	0,19	1,8	57,9	6,2
Образец без примесей		0,27	1,9	56,2	6,5

Изменение содержания РСАМ в безусадочном цементе также значительно влияет как на процесс гидратации цементного камня, так и на его свойства. В связи с этим были проведены испытания цементов после 28 суток гидратации с различным количеством вводимого модификатора. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Физико-механические свойства безусадочного цемента на основе РСАМ в зависимости от его содержания

Содержание РСАМ в цементе, %	Нормальная плотность, %	Линейное расширение, %	Прочность, МПа		Самонапряжение, МПа
			на сжатие	на изгиб	
0	27,0	-0,09	60,5	6,4	-
3	27,5	0,05	60,7	6,6	0,4
6	27,5	0,08	60,3	6,8	1,1
9	28,0	0,14	58,9	6,6	1,9
12	29,0	0,17	57,3	6,3	2,0
15	29,5	0,18	56,0	6,0	2,2
18	30,5	0,22	52,2	5,5	2,6
21	31,0	0,26	47,1	5,1	2,7
24	31,5	0,33	41,8	4,2	2,8

Данные табл. 3 позволяют утверждать, что оптимальное количество РСАМ колеблется в пределах 6-15%, что обеспечивает наиболее благоприятный режим структурообразования.

Рентгенофазовые и дифференциально-термические исследования гидратации и твердения цементного камня на безусадочном цементе, активированного РСАМ, показали, что в период от начала затворения до 3 сут. идет интенсивное образование трехсульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция (этtringита), которое стабилизируется к 7 сут., что подтверждается исследованием зависимости линейного расширения стандартных образцов от времени твердения (рис. 3). Это позволяет стабилизировать линейное расширение и избежать разрушения структуры цементного камня и, соответственно, снижения прочности. К 28 сут. твердения основная часть гидросульфатоалюмината кальция переходит в низкосульфатную форму. Однако гидросиликатная матрица цементного камня к этому времени приобретает достаточную жесткость, что предотвращает существенные усадочные явления.

Дериватограммы цементного камня с РСАМ (рис 4.) характеризуются более интенсивными эндоэффектами, соответствующими дегидратации этtringита (120-170°C). Кроме того структура цементного камня с РСАМ является более плотной о чем свидетельствует сужение эндоэффекта в области 120-250°C, исключаяющее наличие большого количества межслоевой гидратной воды, а также эндоэффект декарбонизации кальцита (780-805°C), который является менее интенсивным по сравнению с соответствующим эффектом у образца безусадочного цемента и сопоставимым с эндоэффектом разложения кальцита у образца портландцемента.

Данные РФА подтверждают выводы, сделанные по результатам дифференциально-термического анализа, в том числе значительное образование кристаллов гидросульфатоалюмината кальция в модифицированном цементном камне. В контрольном образце в возрасте 1 суток наблюдается появление не-

большого рефлекса этtringита, который в последующие сроки исчезает, что связано, видимо с переходом трехсульфатной формы гидросульфoалюмината кальция в односульфатную. Данное явление в цементном камне с РСАМ фиксируется в более поздние сроки твердения.

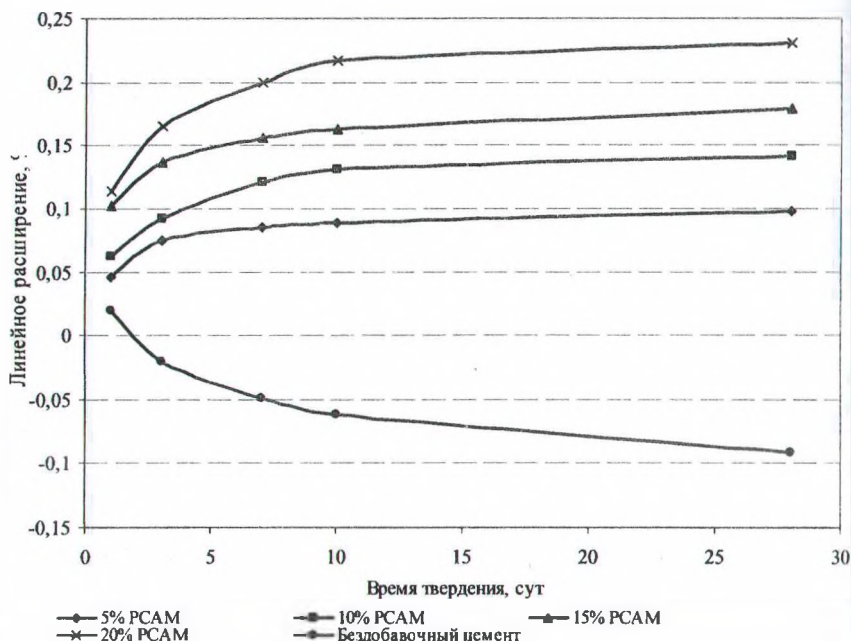


Рисунок 3 – Зависимость линейного расширения стандартных образцов цементного раствора от времени твердения

Наличие значительного количества этtringита и его стабильное существование является весьма важным фактором, так как его игольчатые кристаллы, имеющие больший объем по сравнению с объемом веществ, из которых они образовались, создают значительные напряжения, вызывающие необходимое линейное расширение цементного камня.

После 3 суток гидратации характерной особенностью безусадочного цемента на основе РСАМ по сравнению с обычным портландцементом является наличие большого количества длинных призматических кристаллов этtringита и гидросульфосиликата кальция различного размера (рис 5.), большая часть которых скрыта другими продуктами гидратации цемента. Видимо, кристаллы размером 10-20 мкм принадлежат первичному этtringиту, образовавшемуся непосредственно из сульфoалюмината, содержащегося в РСАМ, а кристаллы размером 4-7 мкм – вторичному этtringиту, образуемому из продуктов гидратации цемента.

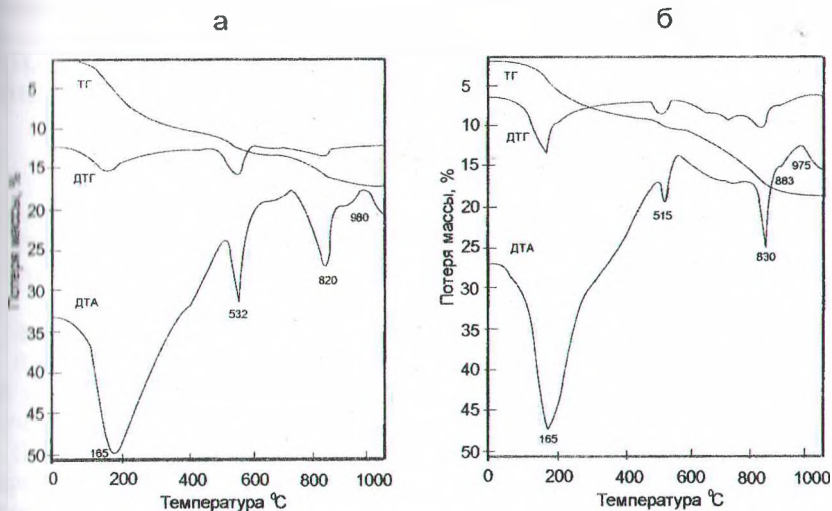


Рисунок 4 – Дериватограммы

- а) гидратированного портландцемента в возрасте 28 сут;  
 б) гидратированного безусадочного цемента с РСАМ в возрасте 28 сут

Карбонизация части выделившейся при гидратации цемента извести обусловила также наличие призматических кристаллов кальцита размером 6-9 мкм.

В отличие от активированного РСАМ цемента, образцы бездобавочного цемента имеют в возрасте 3 сут. менее ярко выраженную кристаллическую структуру. В бездобавочном цементе гелеобразные новообразования обволакивают как непрореагировавшие зерна цемента, так и более мелкие кристаллы этtringита.

Образцы цементного камня после 28 суток гидратации также характеризуются значительными морфологическими различиями. Цементный камень, активированный РСАМ имеет более плотную структуру и большую степень аморфизации.

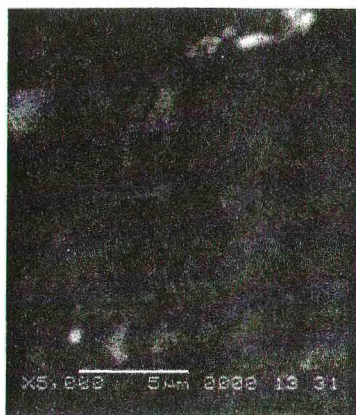
Таким образом, установлено, что РСАМ значительно изменяет процесс гидратации цемента и способствует образованию более плотной структуры.

На основе проведенных исследований можно утверждать, что разработанный расширяющий сульфаталюминатный модификатор для получения безусадочных цементов и бетонов с компенсированной усадкой и самонапряжением 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 рекомендо-



нить к применению новый расширяющий модификатор в следующих областях:

а



б

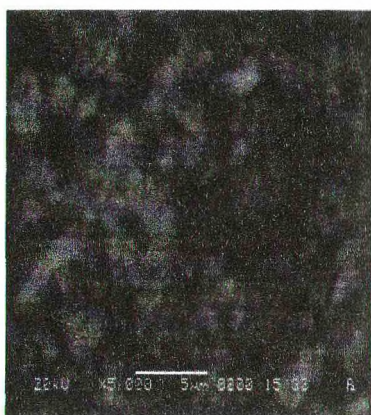


Рисунок 5 – Фотографии микроструктуры цементного камня:  
а) активированного РСАМ, б) обычный портландцемент

- монолитное бетонирование для предотвращения усадочных деформаций и получения эффекта самонапряжения 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 составе ремонтных строительных смесей.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Тур, В.В. Напрягающий бетон – материал грядущего века / В.В. Тур // Архитектура и строительство. – М., 1999. – №6. – С. 27 – 29.
2. Кардумян, Г.С., Басов, В. С. Напрягающий бетон в строительстве // Эффективные строительные материалы, конструкции и технологии: Сб. тр. Междунар. науч.–практ. конференции.–Под Ред. Н.П. Блещика. – Мн.: Технопринт, 2000.–С. 103–112.
3. Кузнецова, Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы / Т.В. Кузнецова. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.
4. Пат. 2211194 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С04В7/02. 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. 27.08.03, Бюл. №24.