

З. А. Камалова, Е. Ю. Ермилова, Р. З. Рахимов,
О. В. Стоянов

ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ТВЕРДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ДОБАВКОЙ СУПЕР- И ГИПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

Ключевые слова: суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе, метакаолин, композиционный цемент, ускоритель твердения

В работе представлены результаты исследований влияния добавок-ускорителей твердения на кинетику набора прочности композиционного цементного камня с добавками супер- и гиперпластификаторов. Приведены экспериментальные зависимости прочности композиционного цементного камня в возрасте 28 суток от процента замещения метакаолином портландцемента. Показана эффективность применения нафталинформальдегидного суперпластификатора СП-1 в сочетании с ускорителем твердения NaOH для композиционного портландцемента.

Keywords: polycarboxylate superplasticizers, metakaolin, composite cement, accelerating agent.

The paper presents results of research of the effect of additives-hardening accelerators on the kinetics of strength gain of composite cement with super - and hyperplasticizers. The experimental dependence the composite cement's strength at 28 days from the percentage of the Portland cement replacement by metakaolin are given. The effectiveness of naphthaleneformaldehyde superplasticizer SP-1 in combination with the hardening accelerator NaOH for composite Portland cement are shown.

Введение

Согласно «Стратегии инновационного развития РФ на период до 2020 года» одним из основных направлений является внедрение материалов со специальными свойствами, и в первую очередь - композиционных. К таким, безусловно, относятся набирающие популярность в настоящее время в связи с ухудшающейся экологической ситуацией композиционные портландцементы.

Главными добавками, позволяющими снизить расход портландцемента согласно ГОСТ 31108-2003 являются доменные шлаки, золы-унос, микрокремнезем, пуццоланы, глиежи и известняк. В последнее время внимание ученых привлекает термически обработанная глина - метакаолин [1-9]. Метакаолин при частичной замене цемента создает эффект наполнителя, а также является источником пуццолановой реакции [5]. Однако введение этих тонкодисперсных добавок недостаточно эффективно без применения супер- и гиперпластификаторов [2,6,10-11]. С другой стороны, их использование влечет за собой трудность в достижении высокой ранней прочности. Исследования Баженова Ю.М., Демьяновой В.С. и Калашникова В.И. [11] доказали необходимость правильного подбора сочетания суперпластификатора и тонкомолотых минеральных добавок, так как те в свою очередь оказывают немаловажную роль в процессе адсорбции молекул суперпластификатора, тем самым повышая реологическое действие последних.

Цель работы - исследование влияния добавок- ускорителей твердения на кинетику набора прочности композиционного цементного камня с применением супер- и гиперпластификаторов.

Материалы и методы исследования

Согласно исследованиям [10] действие ускорителей твердения зависит от содержания в цементе трехкальциевого алюмината, чем его больше,

тем лучше действие добавок-ускорителей. С другой стороны, доказано, что гиперпластификаторы также чувствительны к содержанию C_3A , только наоборот, чем меньше содержание C_3A , тем лучше пластифицирующий эффект.

В своих работах А.И.Вовк [12-14] показал, что поликарбоксилаты обладают более низкой адсорбционной активностью по отношению к C_3A по сравнению с добавками нафталинсульфонатного типа. По его мнению, это обусловлено присутствием в их составе большого количества неионизированных групп и различиями в свойствах $COONa$ - и SO_3Na -групп), в связи с чем при высоком содержании свободных щелочей в составе портландцемента поликарбоксилаты не могут адсорбироваться на поверхности гидратированных зерен и обеспечивать эффективный пластифицирующий эффект. Учитывая вышеизложенное, исследования проводились на среднеалюминатном портландцементе ОАО «Вольскцемент» марки Д0500. Его характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики Вольского портландцемента 500-Д0-Н

Прочность на сжатие МПа		Свойства	
3 суток	33,5	Уд. поверхность (по Блейну)	3450 см ² /г
28 суток	51,0	Насыпная плотность	1000 г/л
После пропаривания	42,0	Нормальная густота	26 %
		Начало схватывания	2:50 ч:мин
		Конец схватывания	4:10 ч:мин
Минералогический состав			
Алит C_3S	Белит C_2S	Алюминаты C_3A	Алюмоферриты C_4AF
67.0	11.0	4.0	15.0

В качестве активной минеральной добавки использовался метакраолин ВМК-47 Магнитогорского ООО «Синерго» (ТУ 572901-001-65767184-2010). Метакраолин представляет собой продукт термической обработки мономинеральных каолиновых глин $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ в диапазоне 650-800 °С.

Метакраолин имеет высокое содержание оксидов кремния и алюминия и обладает пуццоланической активностью, которая зависит от содержания в нем ионов алюминия в неустойчивой координации V по кислороду, чем их больше, тем выше его реакционная способность [7].

Химический состав портландцемента и метакраолина приведен в табл. 2.

Таблица 2 – Химический состав экспериментальных материалов

Химический состав (%)	Вольский ПЦ 500-Д0-Н	Магнитогорский метакраолин ВМК-47
CaO	63,0	-
SiO ₂	20,5	54,1
Al ₂ O ₃	4,5	44,8
Fe ₂ O ₃	4,5	0,1
SO ₃	3,0	-

Для снижения водопотребности тонкомолотых активных минеральных добавок в состав композиционных цементов вводили пластификаторы – разжижители цементных смесей [15-17]. В качестве последних нами были использованы два вида суперпластификаторов: нафталинформальдегидный суперпластификатор СП-1 (производства ОАО «Полипласт», ТУ 5870-005-58042865-2005) и гиперпластификатор на поликарбоксилатной основе Melflux 1641F.

В качестве ускорителей твердения были использованы сульфат натрия (Na_2SO_4) (ГОСТ 6318-77) и гидроксид натрия (NaOH).

Результаты и обсуждение

Первым этапом нашей работы было определение оптимального процента замещения метакраолином портландцемента с целью создания композиционного портландцемента.

Полученные данные позволили сделать вывод о том, что добавка метакраолина в количестве до 7% увеличивает прочность композиционного цементного камня, в количестве 7-10% наблюдается незначительное снижение прочности (рис. 1). Поэтому для дальнейших исследований в композиционные цементы вводилось 5 и 10% метакраолина.

Затем было исследовано влияние выбранных добавок суперпластификаторов на кинетику набора прочности без применения ускорителей твердения. Композиционный цементный камень с добавкой метакраолина в количестве 5 и 10% от массы портландцемента испытывался на прочность в возрасте 3, 14, 21, 28 суток твердения. После чего было исследовано влияние выбранных добавок су-

перпластификаторов на кинетику набора прочности с применением ускорителей твердения. Результаты представлены на рис. 2 - 5.

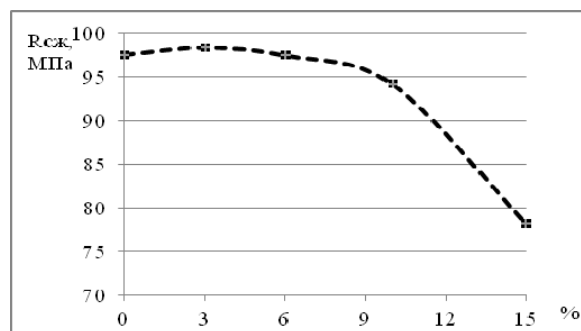


Рис. 1 – График зависимости предела прочности на сжатие цементного камня с добавкой метакраолина в 28 суточном возрасте нормального твердения

Согласно рис. 2 добавки ускорители почти не влияют на раннюю прочность композиционного цементного камня, при содержании метакраолина 5%, однако, как видно из графика на Рис.4 при содержании метакраолина 10% эффект ускорителей твердения усиливается. Согласно исследованиям [7,18] в щелочной среде происходит фрагментация алюмосиликатных компонентов с образованием алюминатных и низкополимерных силикатных анионов, из которых затем посредством образования связей Si-O-Al-O-Si формируется трехмерный полимерный каркас (алюмосиликатный гидрогель). В его состав входят щелочные катионы, компенсирующие отрицательный заряд, создаваемый при встраивании тетраэдров AlO_4 между кремнекислородными тетраэдрами. Участие алюминия в образовании гетерополимерного каркаса создает дефицит положительного заряда, который компенсируется вхождением в структуру каркаса щелочных катионов. Такой же эффект наблюдается с добавкой суперпластификатора СП-1 (рис. 3 и рис. 5). Вместе с тем стоит подчеркнуть, что с учетом более сильного пластифицирующего или разжижающего эффекта поликарбоксилатного гиперпластификатора Melflux 1641F, влияние ускорителей твердения в смеси с ним менее заметно, чем для композиционных цементов с добавкой СП-1.

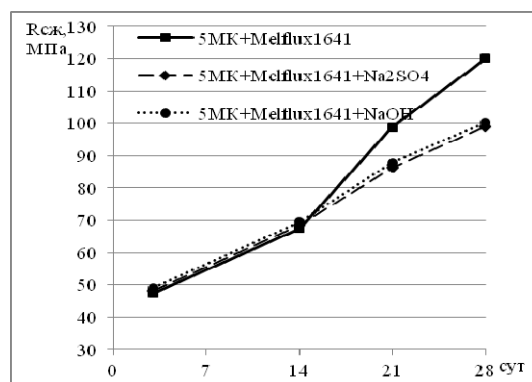


Рис. 2 – Кинетика твердения композиционного цементного камня с добавкой метакраолина 5% и гиперпластификатора Melflux 1641F

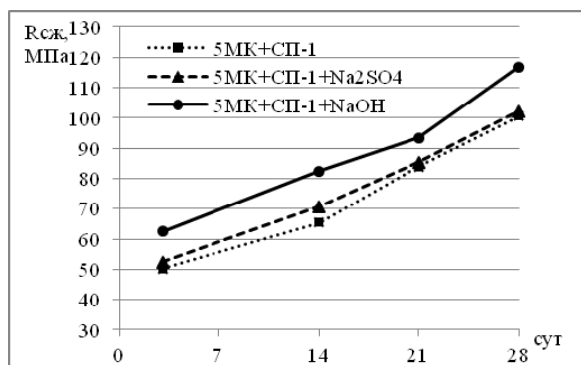


Рис. 3 – Кинетика твердения композиционного цементного камня с добавкой метакеолина 10% и суперпластификатора СП-1

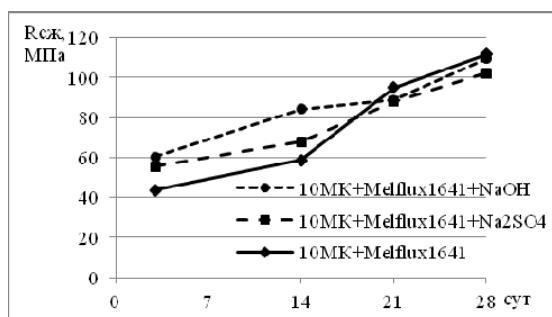


Рис. 4 – Кинетика твердения композиционного цементного камня с добавкой метакеолина 10% и гиперпластификатора Melflux 1641F

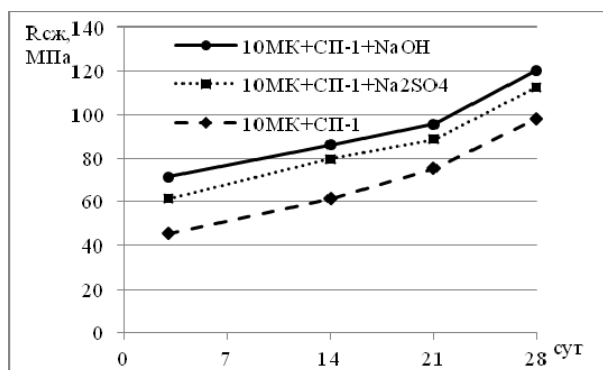


Рис. 5 – Кинетика твердения композиционного цементного камня с добавкой метакеолина 10% и суперпластификатора СП-1

Также на представленных графиках видно, что действие щелочи сильнее, чем сульфата натрия, это можно объяснить тем, что она является более сильным электролитом по сравнению с солью Na₂SO₄.

Выводы

Результаты исследований позволили установить следующее:

1. Оптимальная дозировка метакеолина в составе композиционного цемента составляет 5-10%
2. Показано, что сочетание метакеолина с нафталинформальдегидным пластификатором СП-1 более эффективно нежели с гиперпластификатором Melflux 1641F.

3. Ускоритель твердения гидроксид натрия позволяет увеличивать прочность композиционного цементного камня с добавкой суперпластификатора на всех сроках твердения в 1,2 раза по сравнению с бездобавочным цементным камнем.

Литература

1. М. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone// Cement and Concrete Research. 2012. Vol.42. P. 1579–1589.
2. Barbara Lothenbach, Karen Scrivener, R.D. Hooton. Supplementary cementitious materials// Cement and Concrete Research. 2011. Vol.41. p.1244–1256.
3. Rocha J., Klinovski J. Solid-state NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite // Angewandte Chemie International Edition in English. 1990. Vol.29, №5. P.553-554.
4. Coleman N.J., McWhinnle W.R. The solid state chemistry of metakaolin- blended ordinary Portland Cement // J.Mal. Sci.2000. Vol.35. P.2701-2710.
5. Платова Р.А., Аргынбаев Т.М., Стафеева З.В. Влияние дисперсности каолина месторождения Журавлиный Лог на пуццолановую активность метакеолина // Строительные материалы. 2012. № 2. С.75-80.
6. Захаров С.А., Калачик Б.С. Высокоактивный метакеолин- современный минеральный модификатор цементных систем. // Строительные материалы. 2007. № 5. С.56-57.
7. Брыков А.С. Метакеолин // Цемент и его применение. 2012. № 7-8. С.36-40.
8. Хораб Х.Ю., Ахмед Х.Е.Х., Тавфик А. Применение метакеолина в качестве заменителя цемента// Цемент и его применение. 2011. № 11-12. С.36-40
9. Пустовгар А.П., Бурьянов А.Ф., Васильев Е.В. Применение метакеолина в сухих строительных смесях// Строительные материалы. 2010. № 10 с. 78-81
10. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Технопроект, 1996. 768с.
11. Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. Модифицированные высококачественные бетоны/ Научное издание. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
12. Вовк А.И. О некоторых особенностях применения гиперпластификаторов // БСГ. Строительная газета, 2008, № 10. – С.5.
13. Вовк А.И. О некоторых особенностях применения гиперпластификаторов. // Технологии бетонов. — 2007. — № 5. — С. 18-19.
14. Вовк А.И. Добавки на основе отечественных поликарбонкислатов// Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2012, № 9. – С.31-33.
15. Кирсанова А.А., Крамар Л.Я. Органоминеральные модификаторы на основе метакеолина для цементных бетонов // Строительные материалы. 2013. №10. С. 54-56.
16. Камалова З.А., Ермилова Е.Ю., Нагаев И.Ф. Исследование влияния суперпластификаторов на поликарбонкислатной основе на прочностные и технологические свойства бетона в зависимости от вида цемента // I Международная научно-практическая конференция «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития», 10 дек. 2012 г. Приволжский научно-исследовательский центр. – Йошкар-Ола: Коллоквиум, 2012. – С. 86-90.
17. Камалова З.А., Рахимов Р.З., Ермилова Е.Ю., Стоянов О.В. Суперпластификаторы в технологии изготовления композиционных бетонов// Вестник Казанского

технологического университета, 2013, т.16, №8 - с.148-152.

18. Брыков А.С., Панфилов А.С., Мокеев М.В. Влияние структуры метаксаолина на его вяжущие свойства в ус-

ловиях щелочной гидратации // ЖПХ. 2012. Т.85. №5. С. 722-725.

© **З. А. Камалова** – канд. техн. наук, проф. КГАСУ; **Е. Ю. Ермилова** – асп. КГАСУ, lizabeta_91@list.ru; **Р. З. Рахимов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. строительных материалов КГАСУ, rahimov@ksaba.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф. КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.

© **Z. A. Kamalova** – candidate of technical sciences, associate professor KSUAE; **E. U. Ermilova** – post-graduate student KSUAE, lizabeta_91@list.ru; **R. Z. Rakhimov** – doctor of technical sciences, professor KSUAE, rahimov@ksaba.ru; **O. V. Stoyanov** – doctor of technical sciences, professor KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.