



Саницький М. А.



Марущак У. Д.



Олевич Ю. В.

Саницький М. А., д.т.н., професор,
завідувач кафедри будівельного виробництва,
✉ msanytsky@ukr.net ☎ +38 032 258 25 41

Марущак У. Д., к.т.н., доцент кафедри будівельного виробництва
✉ ulmarushchak@ukr.net ☎ +38 067 675 75 37

Олевич Ю. В., аспірант кафедри будівельного виробництва
✉ yuriy_olevych@ukr.net ☎ +38 097 804 66 22
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна

M. Sanytsky, Dr.Sc, professor,
head of department of building production,
✉ msanytsky@ukr.net ☎ +38 032 258 25 41

U. Marushchak, assistant professor of department of building production
✉ ulmarushchak@ukr.net ☎ +38 067 675 75 37

Y. Olevych, post-graduate student of department of building production
✉ yuriy_olevych@ukr.net ☎ +38 097 804 66 22
Lviv Polytechnic National University,
12 S. Bandery str., Lviv, 79013, Ukraine

НАДШВИДКОТВЕРДНУЧІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНИХ БЕТОНІВ

ULTRA-RAPID HARDENING PORTLAND CEMENT COMPOSITES FOR HIGH PERFORMANCE CONCRETES

СВЕРХБЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ВИСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЕТОНОВ

Анотація. Встановлені принципи наномодифікування високорухливих портландцементних сумішей та показана можливість одержання надшвидкотверднучих композицій на основі портландцементів загальнобудівельного призначення виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» для високофункціональних бетонів при використанні нанотехнологічних прийомів модифікування цементуючої матриці з досягненням дрібнодисперсної мікроструктури за рахунок введення нанорозмірних елементів та суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу.

Ключові слова: надшвидкотверднуча портландцементна композиція, високофункціональний бетон, наномодифікування, полікарбоксилатний суперпластифікатор, нанорозмірні С-С-Н фази.

Annotation. The principles of nanomodification of highly flowability cement systems are established. The possibility of obtaining of ultra-rapid hardening compositions on the basis of common Portland cements of PJSC «Ivano-Frankivskcement» production for High Performance concrete due to the use of nanotechnological methods for the modification of a cementitious matrix with the achievement of a fine microstructure by the introduction of nanoscale elements and superplasticizers of polycarboxylate type is shown.

Keywords: ultra-rapid hardening Portland cement composition, High Performance concrete, nanomodification, polycarboxylate superplasticizer, nanoscale C-S-H phase.

Аннотация. Установлены принципы наномодифицирования высокоподвижных портландцементных систем и показана возможность получения сверхбыстротвердеющих композиций на основе портландцементов общестроительного назначения производства ПАО «Ивано-Франковскцемент» для высокофункциональных бетонов за счет использования нанотехнологических приемов модифицирования цементирующей матрицы с достижением мелкодисперсной микроструктуры за счет введения наноразмерных элементов и суперпластификаторов поликарбоксилатного типа

Ключевые слова: сверхбыстротвердеющая портландцементная композиция, высокофункциональный бетон, наномодифицирование, поликарбоксилатный суперпластификатор, наноразмерные С-С-Н фазы.

Постановка проблеми

Сучасні технології будівельного виробництва ставлять підвищені вимоги щодо технологічності та функціональності, довговічності, експлуатаційної надійності, економічної ефективності будівельних матеріалів, що зумовлює все ширше впровадження високофункціональних бетонів, одержаних з високорухомих бетонних сумішей. Основною характеристикою таких бетонів нової генерації (високоміцні, самоущільнювальні, самоущільнювальні дисперсно-армовані, реакційно-порошкові бетони, інженерні цементуючі композити) є функціональна сумісність основних компонентів [1-3]. Разом з тим, на сучасному етапі бетонознавства в умовах підвищеної рухливості бетонних сумішей важливим критерієм є забезпечення інтенсивної кінетики набору міцності бетону в ранній період тверднення. Тому для одержання швидкотверднучих бетонів з високорухливих бетонних сумішей виникає гостра необхідність у впровадженні надшвидкотверднучих цементів, для яких згідно з ДСТУ Б В.2.7-281:2011 нормованою міцністю є міцність при стиску у віці однієї доби та менше.

До надшвидкотверднучих цементів належать глиноземисті, кальційалюмосульфатні, кальційалюмофтористі, алінітовий, а також лужні цементи та безгіпсові лужноактивовані портландцементи [4, 5]. Разом з тим, випуск таких спеціальних надшвид-

котверднучих в'язучих потребує створення окремих технологічних ліній виробництва, що суттєво підвищує собівартість бетонів та обмежує їх широке впровадження. У зв'язку з цим, значний практичний інтерес представляють надшвидкотверднучі цементні на основі портландцементного клінкеру. Основні напрямки отримання надшвидкотверднучих портландцементів базуються на забезпеченні необхідних хіміко-мінералогічного складу та структурних особливостей клінкеру, дисперсності цементу, введенні спеціальних кристалізаційних затравок, механо-хімічної активації цементів з введенням в процесі помелу суперпластифікаторів [4].

Інноваційним напрямком в технології швидкотверднучих високофункціональних бетонів є впровадження нанотехнологічних прийомів, що базуються на направленому формуванні структури матеріалу як гетерогенної, багатозв'язної системи складної ієрархії від нано- до макроструктурного рівня шляхом модифікування нанорозмірними частинками в поєднанні з високоефективними полікарбоксилатними суперпластифікаторами [6-8].

Метою даної роботи є розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій на основі високомарочних портландцементів загальнобудівельного призначення для одержання високофункціональних бе-

тонів шляхом модифікування ультра- та нанодисперсними мінеральними добавками в поєднанні з високо-ефективними полікарбоксилатними суперпластифікаторами.

Матеріали та методи досліджень

Для приготування наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій використано портландцементи ПЦ І-500Р-Н, ПЦ ІІ/А-П-500Р-Н, ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент», на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу (мас. %: C_3S – 60,82; C_2S – 14,62; C_3A – 6,76; C_4AF – 12,32; вміст лужних оксидів у перерахунку на Na_2O_e – 0,8). Добавка ультрадисперсного цеолітового туфу в складі даних портландцементів забезпечує їх покращену водоутримуючу здатність. Дані портландцементи марки 500 характеризуються високою ранньою міцністю: через 2 доби тверднення нормативний показник перевищується в 1,75 рази та досягається 70% стандартної міцності; через 1 добу міцність на стиск складає 25 МПа (50% стандартної міцності), тобто за кінетику набору ранньої міцності вказані портландцементи можна класифікувати як особливошвидкотверднучі. Через 7 дів тверднення досягається 90...95% від стандартної міцності; через 28 дів активність таких високоміцних портландцементів перевищує марку на 10% і складає 55 МПа [9].

Для модифікування портландцементних композицій застосовано мікро- та нанокремнезем, інноваційний компонент Master X-SEED згідно концепції Crystal Speed Hardening, що представляє суспензію колоїдних частинок гідросилікатів кальцію C-S-H, та суперпластифікатор Master Glenium ACE на полікарбоксилатній основі (PCE) з нанопроєктованими ланцюгами [10].

Фізико-механічні властивості надшвидкотверднучих портландцементних композицій досліджували згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 та ДСТУ EN 196-1:2007.

Результати досліджень

Випробуваннями згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 з використанням монофракційного піску портландцементної композиції на основі портландцементу ПЦ І 500Р-Н, модифікованого суперпластифікатором полікарбоксилатного типу та C-S-H-наночастинками, встановлено, що для суміші при $PK=115$ мм за рахунок високого водоредуючого ефекту ($\Delta V/C=33,3\%$) досягається висока рання міцність, при цьому питома міцність через 1 та 2 доби становить відповідно $R_{ct1}/R_{ct28}=0,58$, $R_{ct2}/R_{ct28}=0,75$; через 28 дів тверднення міцність $R_{ct28}=60,6$ МПа (рис. 1, а), тобто дана наномодифікована портландцементна композиція суттєво перевищує кінетику тверднення заводського портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ І-500Р-Н ($V/C=0,39$; $PK=110$ мм) та відповідає вимогам, що ставляться до надшвидкотверднучих високоміцних цементів. Для даної композиції при $V/C=0,39$ досягається підвищена рухливість суміші ($PK=165$ мм, $\Delta PK=50,0\%$) і вона характеризується високою інтенсивністю набору ранньої міцності ($R_{ct2}/R_{ct28}=0,64$), проте через 28 дів спостерігається деяке зниження міцності ($R_{ct28}=45,6$ МПа). У той же час, при випробуванні наномодифікованої композиції згідно з ДСТУ EN 196-1:2007 з використанням поліфракційного піску при $V/C=0,50$ забезпечується більш суттєвий пластифікуючий ефект ($PK=320$ мм, $\Delta PK=64,1\%$), а також високі показники ранньої ($R_{ct2}=30,1$ МПа) та стандартної ($R_{ct28}=52,8$ МПа) міцностей ($R_{ct2}/R_{ct28}=0,57$), що відповідає вимогам щодо пластифікованих високоміцних портландцементів з високою міцністю в ранньому віці – клас за міцністю 52,5R (рис. 1, б). За рахунок водоредуючого ефекту ($\Delta V/C=37,2\%$) при забезпеченні високої рухливості ($PK=143$ мм) наномодифіковані композиції

характеризуються інтенсивним набором ранньої міцності. Так, через 10 год міцність наномодифікованої портландцементної композиції перевищує міцність контрольованого складу на основі ПЦ І 500Р-Н у 3,4 рази; через 1 та 2 доби досягається 54 і 67% стандартної міцності, що дозволяє класифікувати її як надшвидкотверднучу. Через 28 дів досягається міцність $R_{ct28}=84,8$ МПа і дана наномодифікована портландцементна композиція відноситься до високоміцних.

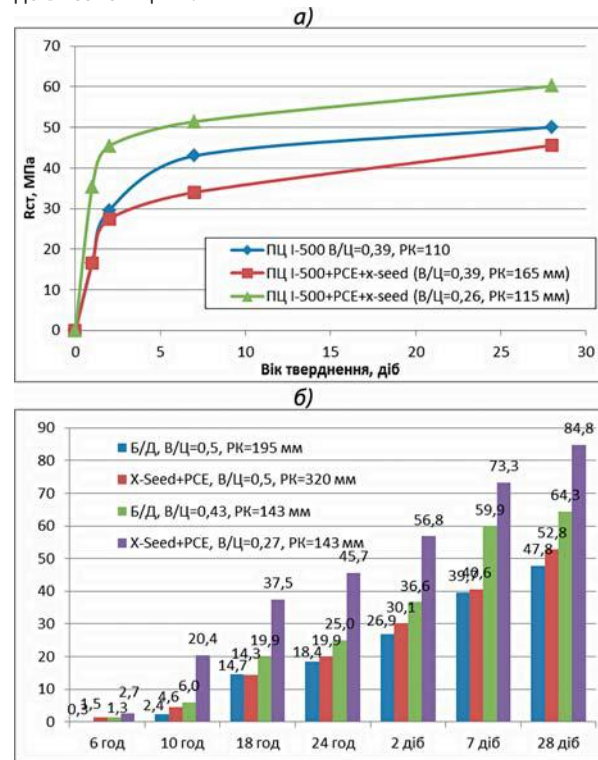


Рис. 1. Міцність при стиску наномодифікованих портландцементних композицій згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (а) та ДСТУ EN 196-1:2007 (б)

Результати визначення показників розшарування високорухливих бетонних сумішей на основі ПЦ І-500Р-Н (марка за легковкладальністю бетонної суміші P5) номінального складу 1:1,37:2,79 (витрата в'язучого 430 кг на 1 м³ бетонної суміші) показали їх невідповідність вимогам стандарту ДСТУ Б В.2.7-96-2000. При використанні надшвидкотверднучої портландцементної композиції регламентована марка за легковкладальністю бетонних сумішей P5 забезпечується з досягненням водоредуючого ефекту $\Delta V/C=49,1\%$, при цьому показники однорідності відповідають вимогам стандарту – водовідділення Пв=0,5% та розчиновідділення Пр=1,2% при середній густині бетонної суміші 2420–2430 кг/м³. Випробуваннями наномодифікованого бетону з високорухливих сумішей встановлено, що міцність на стиск через 6 і 12 год значно перевищує міцність бетону на основі ПЦ І-500Р-Н та становить 11,8 і 39,4 МПа відповідно (рис. 2, а). Значення міцності наномодифікованого бетону через 28 дів ($f_{cm28}=92,3$ МПа) відповідає вимогам щодо класу за міцністю С 55/67. Відносна міцність бетонів на основі надшвидкотверднучих портландцементних композицій, визначена як відношення міцності в заданий термін тверднення (f_{cmn}) до міцності бетону на основі ПЦ І-500Р-Н через 28 дів (f_{cm28}), свідчить про інтенсивність набору ранньої міцності. Так, відносна міцність бетону через 12 год ($f_{cm12год}/f_{cm28}=0,66$) перевищує нормативні показники для бетонів з швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,50$), при цьому показники питомої міцності становлять $f_{cm1}/f_{cm28}=0,84$ та $f_{cm2}/f_{cm28}=1,11$ (рис. 2, б), що дозволяє класифікувати наномодифікований високофункціональний бетон як надшвидкотверднучий.

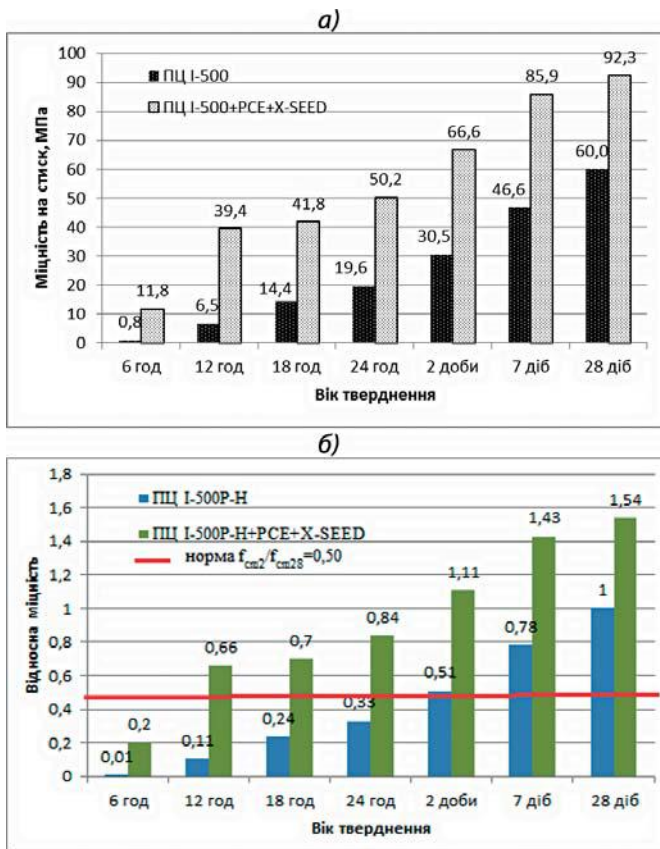


Рис. 2. Міцність (а) та відносна міцність $f_{cm n}/f_{cm28}$ (б) бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій

Для високорухливих портландцементних композицій з добавками нано- та ультрадисперсних мінеральних компонентів і полікарбоксилатного суперпластифікатора проведено фізичне моделювання, що дозволяє оптимізувати міжзерновий простір цементної матриці за критерієм збільшення вмісту твердої субстанції, зменшення відстані між частинками та збільшення щільності системи. Рухливість цементного тіста на основі ПЦ I-500P-H, що задовольняє вимоги самоущільнення (розплив циліндра Су-ттарда РЦ ≥ 300 мм), досягається при В/Ц=0,60. Введення в портландцементну систему 1,0 мас.% високоєфективного полікарбоксилатного суперпластифікатора забезпечує одержання рівнорухливого тіста (РЦ=300-320 мм) при В/Ц=0,30. Як видно з рис. 3, підвищена кількість води замішування зумовлює зростання об'єму міжзернового простору системи з 49,0 об.% для модифікованого ПЦ I-500P-H до 65,4 об.% у випадку бездобавочного портландцементу. При цьому відстань між частинками зростає від 1,1 до 3,4 мкм, що зумовлює сповільнення раннього

структурування. Введення комплексного наномодифікатора на основі РСЕ та нанорозмірних частинок гідросилікатів кальцію ($S_{пит}=180$ м²/кг) створює можливість оптимізації порового простору на початковій стадії із суттєвим зменшенням відстані між частинками до 0,28 мкм (В/Ц=0,30) та переведенням води в адсорбційно зв'язану із забезпеченням седиментаційної стійкості високорухливої системи. По мірі протікання процесів гідратації поровий простір заповнюється гідратними новоутвореннями, при цьому об'єм капілярних пор цементного каменю на основі ПЦ I-500P-H через 1 добу гідратації (В/Ц=0,60, СГ=43%) становить 51,6%. У той же час, за рахунок водоредуруючого ефекту дії полікарбоксилатних суперпластифікаторів (В/Ц=0,30, СГ=52%) забезпечується прискорене формування початкової структури каменю на основі високорухливих композицій із зменшенням об'єму капілярних пор до 23,4%. Для наномодифікованого цементного каменю (В/Ц=0,30, СГ=56%) вільний об'єм знижується ще більше (до 16,5%).

При проектуванні складу високофункціональних бетонів важливе значення має досягнення найщільнішої упаковки компонентів за рахунок введення мінеральних добавок різного гранулометричного складу [11]. Як видно з рис. 4, в діапазоні В/Ц=0,25...0,40 відстань між частинками ($d_{сер}$) на рівні 0,5...1,0 мкм забезпечується відповідно при дозуванні 3...5% мікрокремнезему або 0,5...0,7% аеросилу, тобто нанорозмірні частинки в більшій мірі сприяють заповненню міжпорового простору з утворенням нанодисперсних фаз С-S-H. В той же час, пуцоланова реакція нанокремнезему (аеросилу) з утворенням додатково 1,2...2,0 мас.% нанодисперсного С-S-H гелю протікає значно швидше в початковий період тверднення. За рахунок зниження водоцементного відношення пористість каменю зменшується в два рази (від 51,6 до 23,4%), при цьому ефект дії наномодифікаторів для утворення щільної цементуючої матриці зростає, що забезпечує суттєве підвищення ранньої міцності бетону.

Згідно Х.Ф.У. Тейлора [12] у цементному камені (В/Ц=0,50) через 14 місяців тверднення С-S-H гелю займає 33,3 об.%, гідроксид кальцію – 13,2 об.%, AF_m – 12,7 об.%, AF_t – 6,2 об.%, пори – 27,0 об.%. Звідси витікає важлива роль кристалічних гексагональних фаз як портландит і моносульфат у формуванні механічних властивостей цементуючої матриці. Кристалічний еtringіт з голчастою морфологією визначає ранню міцність, але з віком тверднення є слабкою ланкою в цементному камені. В той же час, основними носіями міцності цементуючої матриці є нанорозмірні С-S-H фази, при цьому аморфна текстура мезомасштабу С-S-H фаз на сотні нанометрів відіграє вирішальну роль у формуванні властивостей бетону. Роль С-S-H фаз у цементуючій матриці бетону в більшій мірі проявляється при зменшенні відстані між клінкерними частинками за рахунок зниження В/Ц.

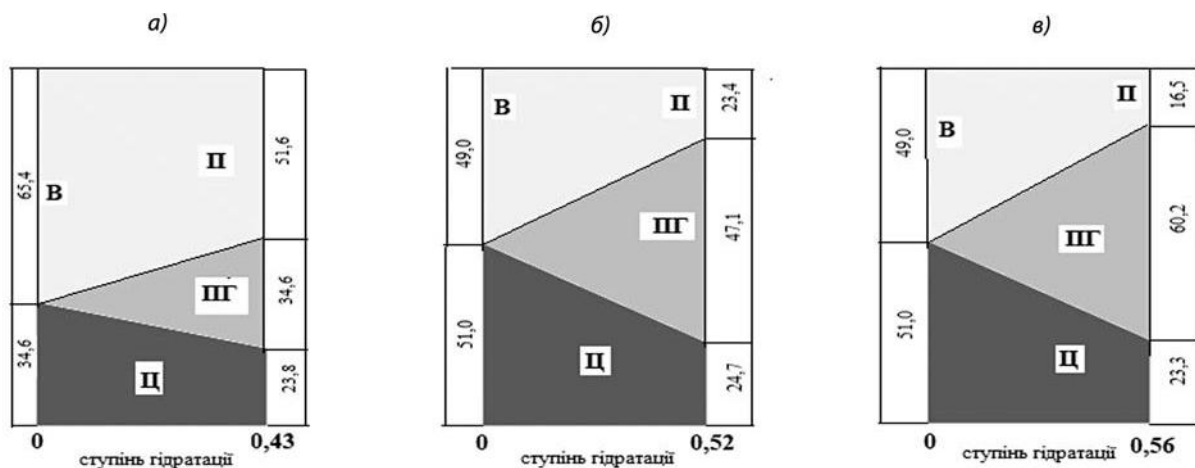


Рис. 3. Еволюція об'єму порового простору каменю на основі високорухливого цементного тіста через 1 добу гідратації: ПЦ I-500P-H, В/Ц=0,60 (а); ПЦ I-500P+PCE, В/Ц=0,30 (б); наномодифікована цементуюча композиція, В/Ц=0,30 (в)

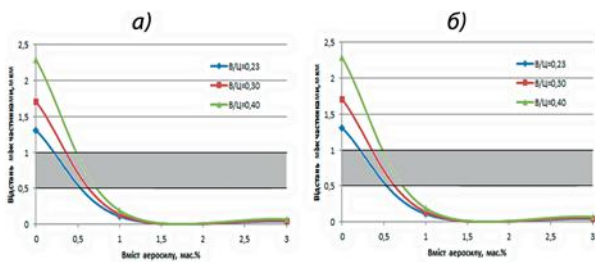


Рис. 4. Розрахункова початкова відстань між частинками в цементному тісті з добавками мікрокремнезему (а) та нанокремнезему (б)

Особливості процесів формування мікроструктури цементного каменю в ранній період гідратації виявляються за допомогою растрового електронного мікроскопу, який дозволяє досліджувати зразки без зміни їх вихідного стану [13]. Як видно з рис. 5, на поверхні клінкерних зерен портландцементу на самому початку спостерігається утворення нанорозмірних дуже дрібних C-S-H фаз, які з часом гідратації збільшуються до 1...2 мкм з діаметром до 50 нм. Такі голчасті C-S-H фази складаються із ще більш дрібних структурних елементів діаметром декілька нанометрів. На їх фоні через 6-10 год розвиваються більш крупнокристалічні фази типу еtringіту та портландиту.

Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементні композиції використані для одержання швидкотверднучих високофункціональних бетонів, в тому числі високоміцного самоущільнювального бетону. При цьому міцність на стиск такого бетону через 6 год складає понад 10 МПа, через 12 год – 35 МПа, через 24 год – 45 МПа. Міцність бетону на стиск через 28 днів становила 90-110 МПа [14].

Покращені властивості швидкотверднучих високофункціональних бетонів забезпечуються ущільненням цементуючої матриці за рахунок заповнення міжзернового простору та зниження капілярної пористості перш за все за рахунок нанодисперсних C-S-H фаз, що вносять основний вклад у синтез міцності цементного каменю.

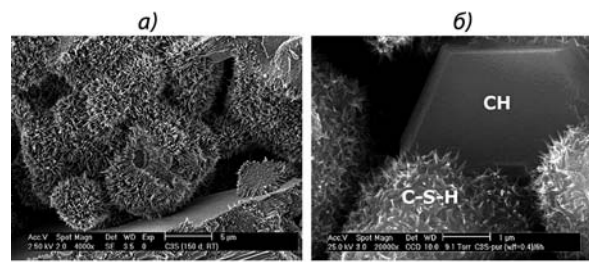


Рис. 5. Утворення дрібнодисперсних первинних C-S-H фаз на поверхні клінкерних зерен на початку гідратації (а) та окремих кристалів портландиту в цементному камені (б) [13]

Нанотехнологічне модифікування портландцементних систем відкриває перспективи створення нового класу бетонів із заданою функціональністю – (Defined Performance Concrete – DFC).

Висновки

1. На основі високоякісних портландцементів загальнобудівельного призначення виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» за рахунок використання комплексних наномодифікаторів, що поєднують нано- та ультрадисперсні мінеральні компоненти з полікарбоксилатним суперпластифікатором нової генерації, створюється можливість одержання надшвидкотверднучих портландцементних композицій для високофункціональних бетонів.

2. Наночастинки комплексного наномодифікатора відіграють роль центрів кристалізації, за рахунок чого прискорюється формування гідросилікатного гелю, так званого зовнішнього продукту (outer product), при більш однорідному розподілі гідратів в обмеженому міжзерновому просторі. Полікарбоксилатний суперпластифікатор з високою поверхневою активністю внаслідок адсорбційного модифікування кристалічних продуктів гідратації сприяє утворенню однорідної дрібнокристалічної структури цементного каменю. В кінцевому результаті поєднання обох принципів структуроутворення забезпечує прискорений набір міцності бетону.

Література:

1. Високоміцні швидкотверднучі бетони та фібробетони. Дворкін Л.Й. та ін.: монографія / Рівне : НУВГП, 2017. – 331 с.
2. Риффель З. Быстротвердеющий бетон для ремонта дорожного полотна, объектов в аэропортах и на железных дорогах / Цемент и его применение. – 2014. – № 5. – С. 26–30.
3. Ушеров-Маршак О.В. Функціональна сумісність компонентів – фактор розвитку сучасного бетону (на прикладі добавок до бетону) / Ушеров-Маршак О.В., Кабусь О.В. // Наука та будівництво, 2018. –№ 1. – С. 27-33.
4. В'язучі речовини / Рунова Р. Ф., Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Носовський Ю. Л. – Київ : Основа, 2012. – 448 с.
5. Щелочные цементы : монография / П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницький, И.И. Руденко // Київ : «Основа», 2015. – 448 с.
6. Баженов Ю. М. Наномодифицированные цементные бетоны / Ю. М. Баженов, Л.А. Алимов, В.В. Воронин. – М. : Изд-во АСВ, 2017. – 198 с.
7. Саницький М.А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / М.А. Саницький, У.Д. Марущак, Т.А. Мазурак // Будівельні матеріали і вироб. – 2016. – № 1. – С. 34-37.
8. Research of nanomodified Portland cement composi-

- tions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Y. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 6/6. – P. 50–57.
9. Високоякісні швидкотверднучі портландцементи виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» / Т.М. Круць, О.Ф. Горпинко, І.М. Гев'юк, М.А. Саницький, Т.П. Кропивницька // Будівельні матеріали і вироб. – 2018. – № 1. – С. 26–29.
10. Kanchanason V., Plank J. C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement. – 19. Internationale Baustofftagung, 2015. – Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Band 1. – P. 759–766.
11. Шишко Н.С. Застосування методу щільної упаковки компонентів при проектуванні складу бетону / Н.С. Шишко, О.І. Корх, В.П. Сопов // Будівельні матеріали і вироб. – 2018. – № 1. – С. 21–25.
12. Тейлор Х. Химия цемента. - М.: Мир, 1996. – 560 с.
13. Штарк Й. Цемент и известь / Й. Штарк, Б. Вихт: пер. с нем. А. Тулаганова; под ред. П. Кривенко. – Київ, 2008. – 480 с.
14. Високоміцні самоущільнювальні бетони на основі дисперсно-армованих цементуючих систем / Саницький М.А., Марущак У.Д., Кіракевич І.І., Стечишин М.С. // Будівельні матеріали і вироб. – 2015. – № 1. – С. 10–14