

Наводяться результати дослідження та порівняльний аналіз впливу механохімічної активації цементної суспензії з добавками різних хімічних основ на процеси і характер гідратації цементу, гранулометричний і фазовий склад гідратів новоутворень. Наведено результати кінетики тепловиділення, рН рідкої фази цементного тесту після механохімічної активації з досліджуваними добавками. Вивчено технологічні властивості бетонної суміші і фізико-механічні властивості важкого бетону, отриманого механохімічною активацією цементної суспензії

Ключові слова: модифікація, добавки, механохімічна активація, цементна суспензія, важкий бетон

Приводятся результаты исследования и сравнительный анализ влияния механохимической активации цементной суспензии с добавками различной химической основы на процессы и характер гидратации цемента, гранулометрический и фазовый состав гидратных новообразований. Приведены результаты кинетики тепловыделения, рН жидкой фазы цементного теста после механохимической активации с исследуемыми добавками. Изучены технологические свойства бетонной смеси и физико-механические свойства тяжелого бетона, полученного механохимической активацией цементной суспензии

Ключевые слова: модификация, добавки, механохимическая активация, цементная суспензия, тяжелый бетон

УДК 666.972.3

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.74855

СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СУПЕРПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Р. А. Ибрагимов

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: rusmag007@yandex.ru

С. И. Пименов

Ассистент*

E-mail: 3.14manon@mail.ru

И. К. Киямов

Доктор экономических наук, профессор, заведующий кафедрой

Кафедра промышленная теплоэнергетика
ФБОУ ВПО «Альметьевский государственный
нефтяной университет»

ул. Ленина, 2, г. Альметьевск, Россия, 423450

E-mail: teplotexAGNI@yandex.ru

Р. Х. Мингазов

Доктор педагогических наук, профессор

Кафедра образовательных технологий в физике

Казанский федеральный университет

ул. Кремлевская, 18, г. Казань, Россия, 420008

E-mail: RHMingazov@ksu.ru

Л. И. Киямова

Ассистент, аспирант

Кафедра предпринимательства и

внешнеэкономической деятельности

Московский Государственный Технический

Университет им. Н. Э. Баумана

ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1, г. Москва, Россия, 105005;

Казанский национальный исследовательский

технический университет им. А. Н. Туполева

ул. Карла Маркса, 10, г. Казань, Россия, 420111

E-mail: bauman@bmstu.ru

*Кафедра Технологии, организации и механизации строительства

ФГБОУ ВО «Казанский государственный

архитектурно-строительный университет»

ул. Зеленая, 1, г. Казань, Россия, 420043

1. Введение

В последнее десятилетие в технологии производства цемента и бетонов на их основе активно развивается ряд способов, направленных на снижение материало- и энергоемкости производства. Среди них: поиск и внедрение альтернативных видов вяжущих, замена части цемента отходами промышленности [1–4], наи-

более полное использование внутреннего потенциала цемента при помощи активации [5–7].

Известно, что физико-механические свойства цементных бетонов зависят от комплекса показателей: гранулометрического и минералогического составов, а также сформировавшейся структуры цементного камня.

Повышение дисперсности должно сопутствовать формированию более тонкодисперсной, следовательно,

и более прочной структуры, что объясняется совокупным влиянием двух факторов: повышением прочности отдельных структурных элементов кристаллогидратной связи и увеличением числа контактов [8].

При этом для получения цементных бетонов повышенной прочности важно соблюдать технологические приемы, которые позволяли бы минимально снижать активность цемента после тонкого измельчения. Одним из таких решений является активация цемента в процессе приготовления бетонной смеси.

Разработка цементных бетонов при помощи совместной механоактивации и модифицирования цемента в энергонапряженном оборудовании, является научно-обоснованным решением повышения физико-механических свойств цементных бетонов. Данное решение обуславливается интенсивным физико-химическим воздействием на вяжущее с целенаправленным формированием заданных свойств цементных бетонов [9].

Актуальность работы в данном направлении заключается в исследовании влияния суперпластифицирующих добавок различной химической основы на особенности процессов гидратации и структурообразования цементного камня, полученного механохимической активацией.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Исследования влияния среды диспергации цемента на процесс измельчения доказали повышенную эффективность при диспергации в жидкой среде, по сравнению с сухой [10, 11]. Причем отмечается повышение эффективности измельчения при дополнительном введении в воду различных добавок, которые выполняют роль интенсификаторов помола [12, 13].

Диспергация и активация цемента в жидкой среде облегчается явлениями адсорбционного и химического диспергирования. Измельчение цемента в жидкой среде позволяет получать повышенную удельную поверхность без существенного снижения производительности оборудования [14].

Как известно, основным способом интенсификации измельчения цемента в жидкой среде, как и в сухой, является введение поверхностно-активных веществ (ПАВ). Частицы ПАВ, перемещаясь к зернам цемента, адсорбируются и мигрируют по их поверхности. При этом, наиболее мелкие молекулы ПАВ, проникая в трещины зерна цемента, двигаются к их устьям, тем самым обеспечивают расклинивающий эффект, что положительно влияет на процесс дисперсии цемента в оборудовании по тонкому измельчению.

При этом выбор оборудования для измельчения цемента должен быть обусловлен высокой эффективностью диспергации. В последнее время таким оборудованием зарекомендовал себя роторно-пульсационный аппарат (РПА).

Ранее [13] были определены оптимальные параметры активации цементной суспензии в РПА (продолжительность активации, доля цемента для активации от расчетной массы). Выбор оптимальных параметров обуславливался получением наилучших физико-механических свойств цементных композиций и учитывались энергозатраты при работе РПА. Оптималь-

ная продолжительность активации в РПА составила 2 мин, при этом активации подвергалось 50 % от расчетного количества цемента [13, 17].

Анализ литературных источников [15, 16] показал, что эффективность измельчения цемента с ПАВ зависит от его важнейших факторов: их природы, концентрации, влажности, режима работа измельчающего оборудования.

В связи с этим научный интерес вызывает исследование влияния различных добавок ПАВ на интенсификацию диспергации вяжущего в РПА. Применение различных добавок ПАВ в процессе механохимической активации (МХА) цементной суспензии отразится на особенностях гидратации цемента, технологических свойствах бетонной смеси и кинетики твердения бетона. Полученные данные позволят обосновать выбор области применения бетонов, полученных с применением МХА цементной суспензии и добавок ПАВ.

Наиболее актуальным является сравнение действия добавок ПАВ двух химических основ:

- нафталинформальдегидной, наиболее широко применяемой в мире;
- поликарбоксилатной, вызвавшей наибольший интерес у исследователей и специалистов в последнее время [18–20].

Проведены исследования по влиянию МХА цементной суспензии, модифицированной добавками ПАВ различных химических основ в РПА на процессы гидратации цемента, гранулометрический и фазовый состав гидратных новообразований цементного камня при твердении.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является сравнение влияния двух различных добавок ПАВ в процессе механохимической активации цементной суспензии на особенности формирования микроструктуры цементного камня и физико-механические свойства тяжелого бетона.

Для изучения данных особенностей необходимо решить следующие задачи:

- исследовать влияние механохимической активации цементной суспензии на процессы гидратации цемента (кинетику тепловыделения, щелочность жидкой фазы цементного теста);
- исследовать влияние механохимической активации цементной суспензии на технологические свойства бетонной смеси и кинетику твердения тяжелого бетона;
- исследовать влияние механохимической активации цементной суспензии на фазовый состав гидратных новообразований цементного камня в различные сроки твердения методами рентгенофазового анализа.

4. 1. Материалы и оборудование, применяемые в исследовании

Для приготовления бетонной смеси использовали вяжущее, мелкий и крупный заполнители, воду, суперпластифицирующие добавки.

В качестве вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ II/A-Ш 32,5Н Ульяновского завода, отвечающего требованиям ГОСТ 31108-2003. В состав портландцемента входят основные минералы: C_3S – 54 %, C_2S – 38 %, C_3A – 4 %, C_4AF – 4 %.

C_2S – 20 %, C_3A – 11 %, C_4AF – 12 % и добавки: опока – 9,2 %, SO_3 – 2,8 %.

В качестве мелкого заполнителя использовался песок Камско-Устьинского месторождения с модулем крупности 2,7, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736-2014.

В качестве крупного заполнителя применялся гранитный щебень Уральского месторождения с размером фракций 5–20 мм, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8267-93.

В качестве ПАВ применялись две суперпластифицирующие добавки:

– добавка Реламикс Т-2, производимая в соответствии с EN 934-2:2009 (на нафталинформальдегидной основе);

– добавка Remicrete SP60, производимая в соответствии с EN 934-2:2009 (на основе эфира поликарбонилата).

Исследуемые добавки применяли в количестве 1 % от массы цемента [13].

Для эксперимента определен тяжелый бетон производственного состава (Ц:П:Щ=490:555:1315) класса по прочности В25.

Водоцементное отношение (В/Ц) исследуемых бетонных составов подобрано для достижения одинаковой подвижности бетонной смеси марки П2 (О.К.=7–9 см).

Механохимическую активацию цементной суспензии проводили в роторно-пульсационном аппарате, выпускаемом по ТУ 5132-001-70447062, с частотой вращения рабочего органа 5000 об/мин.

Исследование кинетики тепловыделения цементного теста проводилось термосным методом с использованием измерительного комплекса “Термохрон DS1921”.

pH жидкой фазы цементного теста определялась с помощью прибора pH-метра testo 206-pH1.

Удельная поверхность определялась методом водонепроницаемости с применением прибора ПСХ-9.

Дисперсный состав определялся на лазерном анализаторе крупности частиц «Horiba La-950V2».

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре D2 Phaser (Брукер, Германия) для измерений порошковых препаратов в геометрии Брега-Брентано с использованием монохроматизированного $CuK\alpha$ -излучения ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$), в режиме шагового сканирования.

Режимы измерений и регистрации: напряжение рентгеновской трубки – 30 kV, ток 30 mA. Шаг сканирования – $0,02^\circ$. Скорость – 1 град./мин. Диапазон углов сканирования в геометрии Брега-Брентано – $3-60^\circ$.

4. 2. Методы исследования влияния механохимической активации цементной суспензии с исследуемыми добавками на процессы гидратации цемента

Для получения сухого цементного порошка и дальнейшего определения его дисперсного состава, полученного после активации в водной среде в РПА, проводили обезвоживание цементной суспензии с помощью воронки Бюхнера, соединенного с водоструйным насосом. Сразу после отделения жидкой фазы проба на фильтре заливалась чистым спиртом, а затем подвергалась консервации в ацетоне, при этом количество ацетона бралось не менее пятикратного объема отобранной пробы. Далее материал высушивался в сушильном шкафу при температуре 105°C .

Цементное тесто нормальной густоты готовилось следующим образом: предварительно 50 % расчетного количества цемента перемешивалось с расчетным количеством воды, содержащей добавку ПАВ в оптимальном количестве; далее полученная суспензия загружалась в бункер РПА и подвергалась активации в течение 2 мин; после активации суспензия выгружалась из РПА и перемешивалась с оставшейся частью цемента.

Бетонная смесь приготавливалась по следующему способу. Предварительно 50 % расчетного количества цемента перемешивалось с водой затворения и добавкой ПАВ. Далее полученная суспензия загружалась в бункер РПА и подвергалась активации в течение 2 мин. После активации суспензия выгружалась из РПА и перемешивалась с оставшейся частью цемента, крупным и мелким заполнителем в бетоносмесителе в течение 5 минут [21].

Из бетонных смесей изготавливали образцы – кубы с размерами $10\times10\times10$ см. Через 1, 3 и 28 суток нормального твердения образцы подвергали механическим испытаниям. Прочность образцов определяли в соответствии с ГОСТ 18105-2010.

5. Результаты исследования влияния механохимической активации цементной суспензии с исследуемыми добавками на процессы гидратации цемента

На первом этапе исследования определено влияние МХА цементной суспензии с исследуемыми добавками на кинетику тепловыделения цементного теста нормальной густоты.

В качестве контрольного состава принят состав без добавки и без активации цемента. Результаты исследования приведены на рис. 1.

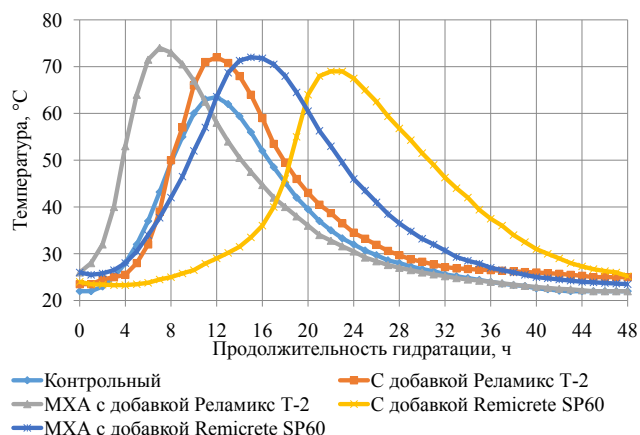


Рис. 1. Кинетика тепловыделения цементного теста

Применение МХА цементной суспензии с добавкой Remicrete SP60 позволяет увеличить максимальную температуру гидратации на 4°C и сдвинуть температурный максимум на 7 часов в сторону начала процесса гидратации по сравнению с составом с добавкой Remicrete SP60 без активации.

МХА цементной суспензии с добавкой Реламикс Т-2 обеспечивает наиболее высокое значение температуры гидратации цемента – 74°C , что больше температурного максимума состава с добавкой Реламикс

T-2 без активации на 3 °С. При этом сокращается индукционный период на 2–3 ч, который связан с механическим и химическим диспергированием цемента, обеспечивающее увеличение количества коллоидной фракции. Также наблюдается ускорение кристаллизационного периода структурообразования – температурный максимум сдвигается на 5 часов в сторону начала процесса гидратации.

Проведены исследования по определению кинетики изменения pH жидкой фазы цементного теста в начальной стадии гидратации цемента (первые 90 мин) с применением или без применения МХА цементной суспензии. Показатель pH воды затворения составил 7,24, температура $t=21,9$ °С.

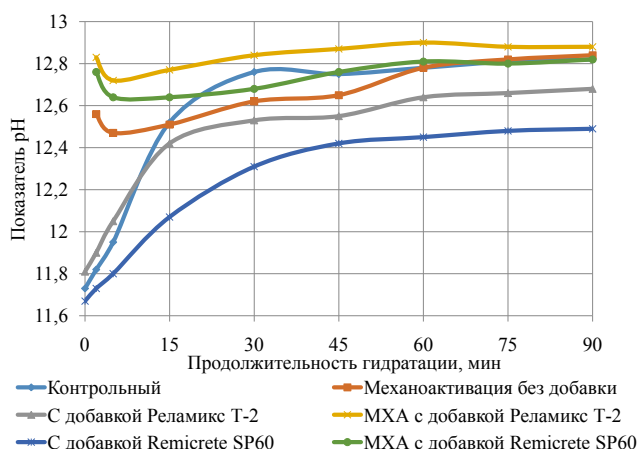


Рис. 2. Кинетика pH жидкой фазы цементного теста

По данным рис. 2 видно, что показатель pH жидкой фазы цементного теста как после механоактивации без добавок, так и после МХА с добавками, существенно возрастает.

Проведены исследования по определению технологических свойств бетонных смесей в соответствии с [22], полученных МХА цементной суспензии. Определяли и сравнивали следующие показатели бетонных смесей: воздухосодержание, температура, плотность, водоотделение, сохраняемость подвижности бетонной смеси.

На рис. 3 приведены результаты влияния МХА цементной суспензии на сохраняемость подвижности бетонной смеси.

Измерения проводились сразу и через 30, 60 и 90 мин после приготовления бетонной смеси. По данным рис. 4 видно, что для всех составов наблюдается снижение подвижности бетонной смеси с течением времени. Подвижность бетонных смесей контрольного состава, состава с механоактивацией, состава с добавкой Реламикс Т-2 и состава с МХА и добавкой Реламикс Т-2 через 90 мин после приготовления бетонных смесей снижается на 85–92 %, а состава с добавкой Remicrete SP60 и состава с МХА и добавкой Remicrete SP60 – на 60–70 %.

На рис. 4 представлена кинетика водоотделения бетонной смеси с течением времени. По данным рис. 4 видно, что наибольшее количество выделившейся воды заметно в контрольном составе и составляет 0,33 % от массы бетонной смеси.

Механоактивация цементной суспензии без добавки позволяет снизить водоотделение бетонной смеси в 1,5–1,9 раза. Введение добавок ПАВ в состав бетонной смеси позволяет снизить водоотделение в 5–7 раз. Наименьшее количество выделившейся воды из бетонных смесей наблюдается в составах, полученных МХА цементной суспензией, что меньше в 10–21 раз по сравнению с контрольным составом.

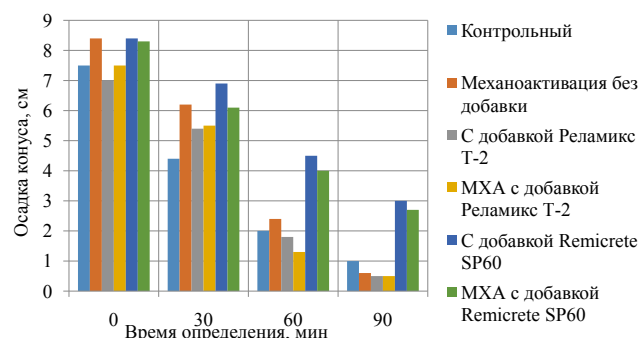


Рис. 3. Изменение подвижности бетонной смеси с течением времени

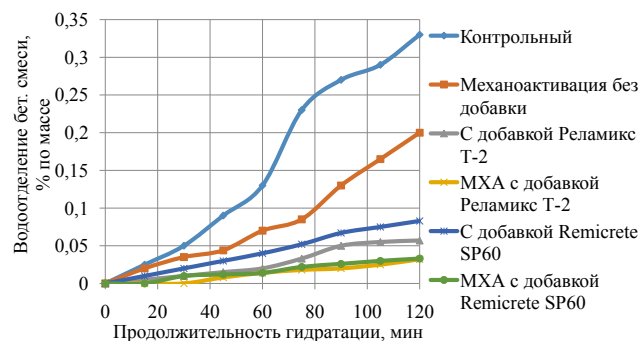


Рис. 4. Водоотделение бетонной смеси

В табл. 1 приведены технологические свойства бетонных смесей исследуемых составов.

Как видно по данным табл. 1, МХА цементной суспензии с добавкой Реламикс Т-2 (состав № 4) приводит к увеличению плотности бетонной смеси на 4 %, снижению объема вовлеченного воздуха на 39 %, значительному повышению предела прочности тяжелого бетона в возрасте одних суток на 231 %, в марочном возрасте – на 55 %.

МХА цементной суспензии с добавкой Remicrete SP60 (состав № 6) приводит к увеличению плотности бетонной смеси на 3,5 %, снижению объема вовлеченного воздуха на 33 %, повышению предела прочности тяжелого бетона в возрасте одних суток на 176 %, в марочном возрасте – на 62 %.

Определен дисперсный состав проб цементного порошка следующих составов: 1 – исходный портландцемент (ЦЕМ II/A-III 32,5Н); 2 – контрольный (после затворения цемента в воде в течение 2 мин); 3 – состав, подвергнутый механоактивации; 4 – с добавкой Реламикс Т-2; 5 – состав, подвергнутый МХА с добавкой Реламикс Т-2; 6 – с добавкой Remicrete SP60; 7 – состав, подвергнутый МХА с добавкой Remicrete SP60. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 1
Свойства бетонной смеси и предел прочности тяжелого бетона при сжатии

Номер состава**	В/Ц	Плотность бет. смеси, кг/м ³	Воздухосодержание бет. смеси, %	Температура бет. смеси, °С	Предел прочности при сжатии, МПа		
					1 сут.	3 сут.	28 сут.
1	0,42	2389	1,05	21,6	<u>7,1*</u> 100 %	<u>19,57*</u> 100 %	<u>40,53*</u> 100 %
2	0,42	2424	0,94	22,7	<u>13,76</u> 194 %	<u>29,01</u> 148 %	<u>46,15</u> 114 %
3	0,31	2472	0,88	22,3	<u>12,81</u> 180 %	<u>32,42</u> 166 %	<u>51,7</u> 128 %
4	0,31	2485	0,64	23,1	<u>23,53</u> 331 %	<u>46,38</u> 237 %	<u>62,81</u> 155 %
5	0,30	2476	0,69	22,0	<u>12,32</u> 174 %	<u>31,89</u> 163 %	<u>57,55</u> 142 %
6	0,30	2472	0,70	23,5	<u>19,62</u> 276 %	<u>45,01</u> 230 %	<u>65,72</u> 162 %

Примечание: * – над чертой приведено среднее значение показателя; под чертой – относительное значение показателя в % от контрольного; ** – 1 – контрольный; 2 – механоактивация без добавки; 3 – с добавкой Реламикс Т-2; 4 – МХА с добавкой Реламикс Т-2; 5 – с добавкой Remicrete SP60; 6 – МХА с добавкой Remicrete SP60

Из приведенных данных в табл. 2 видно, что удельная поверхность цементного порошка, подвергнутого механоактивации без добавки (состав № 3), повышается на 10 % по сравнению с контрольным составом (состав № 2). При МХА цементной суспензии с добавкой Реламикс Т-2 (состав № 5) удельная поверхность цементного порошка повышается на 29 % по сравнению с составом с добавкой Реламикс Т-2 (состав № 4). При МХА цементной суспензии с добавкой Remicrete SP60 (состав № 7) удельная поверхность цементного порошка повышается на 26 % по сравнению с составом с добавкой Remicrete SP60 без активации (состав № 6).

Средний размер частиц исходного портландцемента (состав № 1) крупнее частиц цементного порошка, подвергнутого механоактивации без добавки (состав № 3) в 1,26 раза, крупнее частиц, подвергнутых МХА в присутствии добавки Реламикс Т-2 в 2,8 раза и крупнее частиц, подвергнутых МХА в присутствии добавки Remicrete SP60 в 3,3 раза.

При МХА цементной суспензии выход фракций менее 20 мкм увеличивается в 1,83–2,12 раза по сравнению с исходным портландцементом. При определении дисперсного состава цементного порошка, полученного МХА, частиц крупнее 60 мкм не обнаружено.

Изучено влияние добавки Реламикс Т-2 на фазовый состав продуктов гидратации цемента, полученного как при обычном введении, так и при механохимической активации вяжущего. Исследованию подвергались образцы цементного камня, изготовленные из теста нормальной густоты, следующих составов: 1 – контрольный; 2 – с добавкой Реламикс Т-2; 3 – состав, подвергнутый МХА с добавкой Реламикс Т-2.

На рис. 5 изображены кривые РФА исследуемых составов в возрасте одних суток нормально-влажностного твердения. На рис. 6 изображены кривые РФА исследуемых составов в марочном возрасте нормально-влажностного твердения.

В табл. 3 приведен количественно-минеральный состав исследуемых составов.

Таблица 3
Количественно-минеральный состав исследуемых образцов

Номер образца*		1		2		3	
Возраст образца, сутки		1	28	1	28	1	28
Минеральный состав	SiO ₂	2.41	2.78	3.73	2.57	4.91	2.61
	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	9.07	8.90	9.41	10.77	10.12	8.91
	Ca ₂ SiO ₄ α-Ca ₂ SiO ₄	13.00	11.33	10.34	11.74	16.85	11.56
	Ca ₂ (Al, Fe ⁺³) ₂ O ₅	13.83	15.75	14.38	15.77	13.78	19.91
	Ca(OH) ₂	8.64	11.69	3.30	23.74	9.52	17.88
	Ca ₃ SiO ₅	53.05	34.45	55.66	25.69	44.82	27.04
	CaCO ₃	–	15.10	–	9.72	–	12.09
	Ca ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	–	–	3.18	–	–	–
Сумма, %		100	100	100	100	100	100

Примечание: * – нумерация образцов соответствует нумерации рис. 5, 6

Таблица 2
Удельная поверхность и гранулометрический состав исследуемых составов

№ п/п	Средний размер, мкм	Удельная поверхность, м ² /кг	Содержание фракций, %				
			<20 мкм	20÷40 мкм	40÷60 мкм	60÷80 мкм	>80 мкм
1	48,47	298,33	40,27	18,43	13,95	7,21	20,14
2	45,87	324,66	40,79	18,31	14,06	7,6	19,24
3	38,35	356,35	54,01	21,12	10,41	8,74	5,72
4	42,25	331,62	42,28	19,28	12,86	7,76	17,82
5	17,10	427,84	73,68	24,45	1,87	–	–
6	38,22	358,75	48,26	24,13	17,54	5,64	4,43
7	14,68	452,35	85,42	13,92	0,66	–	–

Изучено влияние добавки Remicrete SP60, на фазовый состав продуктов гидратации цемента, полученного как при обычном введении, так и при механохимической активации вяжущего. На рис. 7 изображены кривые РФА исследуемых составов в возрасте одних суток нормально-влажностного твердения. На рис. 8 изображены кривые РФА исследуемых составов в марочном возрасте нормально-влажностного твердения.

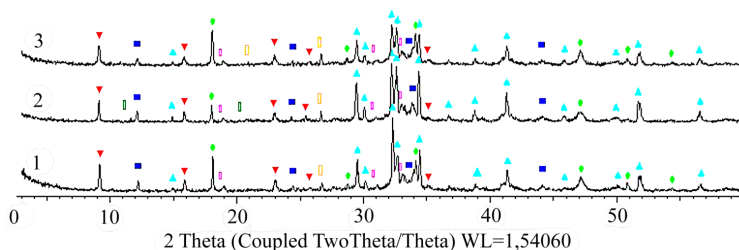


Рис. 5. Кривые РФА исследуемых образцов в возрасте одних суток нормально-влажностного твердения: 1 — контрольный; 2 — с добавкой Реламикс Т-2; 3 — состав, подвергнутый МХА с добавкой Реламикс Т-2. Условные обозначения: \square — SiO_2 ; \blacktriangledown — $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; \square — Ca_2SiO_4 α - Ca_2SiO_4 ; \blacktriangle — Ca_3SiO_5 ; \blacklozenge — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; \blacksquare — $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_5$; \square — $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

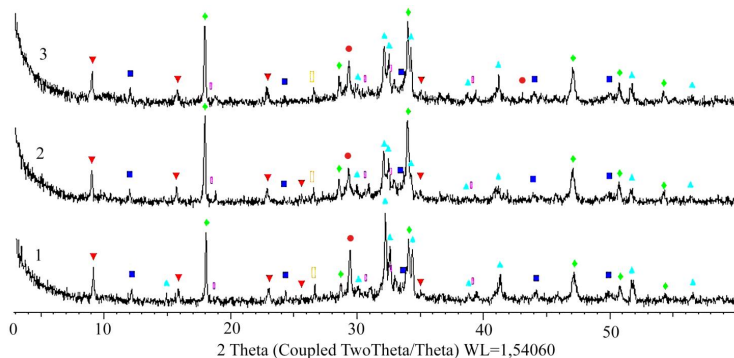


Рис. 6. Кривые РФА исследуемых образцов в марочном возрасте нормально-влажностного твердения: 1 — контрольный; 2 — с добавкой Реламикс Т-2; 3 — состав, подвергнутый МХА с добавкой Реламикс Т-2. Условные обозначения: \square — SiO_2 ; \blacktriangledown — $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; \square — Ca_2SiO_4 α - Ca_2SiO_4 ; \blacktriangle — Ca_3SiO_5 ; \blacklozenge — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; \blacksquare — $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_5$; \bullet — CaCO_3

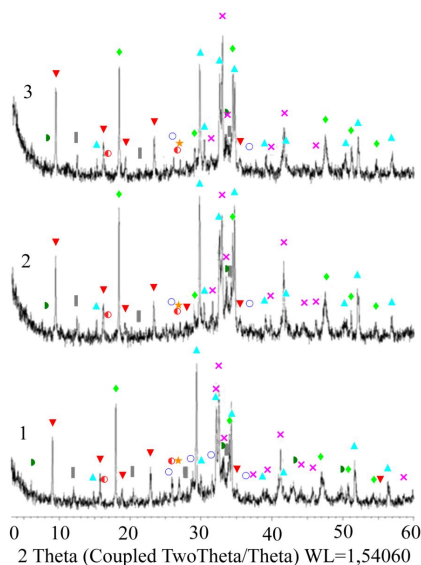


Рис. 7. Кривые РФА исследуемых образцов в возрасте одних суток нормально-влажностного твердения: 1 — контрольный; 2 — с добавкой Remicrete SP60; 3 — состав, подвергнутый МХА с добавкой Remicrete SP60. Условные обозначения: \star — SiO_2 ; \blacktriangledown — $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; \times — Ca_2SiO_4 α - Ca_2SiO_4 ; \blacktriangle — Ca_3SiO_5 ; \blacklozenge — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; \blacksquare — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4$; \bullet — $\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$; \circ — CaSO_4 ; \blacktriangledown — $\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$

В табл. 4 приведен количественно-минеральный состав исследуемых составов.

По данным табл. 3, 4 видно, что МХА цементной суспензии совместно с интенсификаторами диспергации Реламикс Т-2 и Remicrete SP60 приводит к более глубокой гидратации алита и белита, увеличению содержания гидросиликатов кальция, этtringита по сравнению с составами с исследуемыми добавками без МХА.

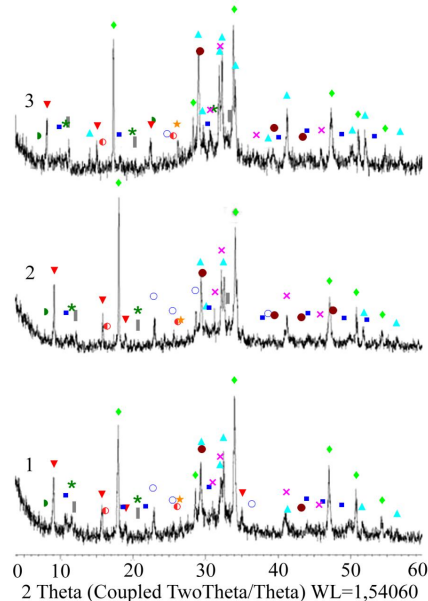


Рис. 8. Кривые РФА исследуемых образцов в марочном возрасте нормально-влажностного твердения: 1 — контрольный; 2 — с добавкой Remicrete SP60; 3 — состав, подвергнутый МХА с добавкой Remicrete SP60. Условные обозначения: \star — SiO_2 ; \blacktriangledown — $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; \times — Ca_2SiO_4 α - Ca_2SiO_4 ; \blacktriangle — Ca_3SiO_5 ; \blacklozenge — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; \blacksquare — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4$; \bullet — $\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$; \circ — CaSO_4 ; \blacktriangledown — $\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$; \star — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; \blacksquare — $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$

Таблица 4

Количественно-минеральный состав исследуемых образцов

Номер образца*		1		2		3	
Возраст образца, сутки		1	28	1	28	1	28
Минеральный состав	SiO_2	2.8	1.1	1.4	0.9	1.0	1.6
	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	13.7	10.6	12.5	11.1	13.2	7.8
	Ca_2SiO_4 α - Ca_2SiO_4	31.3	16.6	24.7	17.9	23.4	16.1
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4$	10.7	11.2	7.6	13.1	8.3	12.4
	$\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$	4.2	5.9	4.7	2.5	2.1	2.9
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	12.8	24.1	17.1	26.2	22.7	17.9
	Ca_3SiO_5	22.1	17.5	29.1	14.9	26.6	24.8
	CaCO_3	—	3.0	—	3.7	—	9.8
	$\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$	1.2	0.5	1.6	1.4	1.5	1.9
	$\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$	—	4.1	—	3.2	—	2.5
	CaSO_4	1.3	2.3	1.4	2.7	1.3	0.4
	$\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	3.1	—	2.3	—	1.9
Сумма, %		100	100	100	100	100	100

Примечание: * — нумерация образцов соответствует нумерации рис. 7, 8

6. Обсуждение результатов исследования влияния МХА цементной суспензии с исследуемыми добавками на процессы гидратации цемента

По данным рис. 1 видно, что в составах № 2 и № 4 наблюдается замедление гидратации цемента, что вызвано адсорбцией молекул суперпластификаторов на частицы цемента с образованием пленки ПАВ, препятствующей мгновенному вступлению реакции цемента с водой. Существенное замедление гидратации заметно в составе № 4, полученного с добавкой Remicrete SP60. При этом время достижения температурного максимума увеличивается на 10 часов.

За счет МХА цементной суспензии с исследуемыми добавками ПАВ ускоряется гидратация цемента.

Повышение щелочности среды жидкой фазы еще в момент активации обуславливается существенным увеличением количества коллоидной фракции цемента, что создает благоприятные условия для образования этtringита в более ранние сроки. Это в свою очередь способствует релаксации внутренних напряжений твердеющей системы.

В течение первых 10 мин тенденция снижения pH (рис. 2) связана с понижением температуры цементного теста после активации.

Снижение водоотделения бетонной смеси при МХА цементной суспензии связано с раскрытием активных центров цементного клинкера, увеличением его удельной поверхности, приводящее к повышенному потреблению расхода воды для гидратации цемента.

Существенное ускорение набора прочности тяжелого бетона при МХА связано с диспергацией частиц цемента в водной среде совместно с суперпластификатором, что приводит к активному росту кристаллических новообразований и упрочнению структуры цементного камня.

На основе проведенного рентгенофазового анализа образцов, модифицированных добавкой Реламикс Т-2, видно, что в первые сутки твердения наибольшее количество этtringита выявлено в составе № 3 (полученного МХА вяжущего), что свидетельствует о высокой скорости набора прочности цементного камня. Также в 1 сутки твердения на рентгенограммах наблюдается наименьшее количество алита и наибольшее количество портландита, что связано с высокой скоростью растворения Ca_3SiO_5 в составе, полученным МХА вяжущего.

Состав новообразований в исследуемых образцах меняется на 28-е сутки твердения. Так, количество этtringита существенно уменьшается в составе № 3, что является важным при проектировании бетонов высокой долговечности, так как повышенное содержание этtringита приводит к росту внутренних напряжений в цементном камне [23]. Наименьшее количество исходных фаз портландцемента (алита и белита) наблюдается в составе № 3, что подтверждается более высокими физико-механическими характеристиками бетона на сжатие.

При введении добавки Remicrete SP60 наибольшее количество этtringита наблюдается в контрольном

составе, что свидетельствует о замедлении гидратации цемента в составах, содержащих Remicrete SP60. Наименьшее количество алита в первые сутки твердения наблюдается в составе № 3, что свидетельствует о повышении скорости гидратации алита при МХА цементной суспензии. Наибольшее количество портландита содержится в составе № 3 в 1-е сутки твердения, а наименьшее количество также в составе № 3 на 28-е сутки твердения, что свидетельствует о перекристаллизации портландита в гидросиликаты кальция.

7. Выводы

1. МХА цементной суспензии с исследуемыми добавками приводит к существенной интенсификации гидратации цемента, особенно с добавкой Реламикс Т-2. При МХА цементной суспензии с добавкой Реламикс Т-2 сокращается индукционный период гидратации на 2–3 часа, ускоряется кристаллизационный период структурообразования с достижением температурного максимума на 5 часов ранее, чем в составе с добавкой Реламикс Т-2 без МХА. МХА цементной суспензии с добавкой Remicrete SP60 позволяет сократить индукционный период гидратации цемента на 3–5 часов, достичь температурный максимум при тепловыделении на 6–7 часов ранее, чем с составом с добавкой Remicrete SP60. МХА цементной суспензии увеличивает показатель pH жидкой фазы цементного теста с 11,7–11,8 до 12,7–12,8 при обработке суспензии в течении 2 мин в роторно-пульсационном аппарате.

2. МХА цементной суспензии с исследуемыми добавками приводит к уменьшению количества выделившейся воды из бетонной смеси в 10–21 раз по сравнению с составом без добавки и без активации. МХА цементной суспензии с добавкой Реламикс Т-2 приводит к увеличению плотности бетонной смеси на 4 %, снижению объема вовлеченного воздуха на 39 %, значительному повышению предела прочности тяжелого бетона в возрасте одних суток на 231 % по сравнению с контрольным составом. МХА цементной суспензии с добавкой Remicrete SP60 приводит к увеличению плотности бетонной смеси на 3,5 %, снижению объема вовлеченного воздуха на 33 %, повышению предела прочности тяжелого бетона в возрасте одних суток на 176 % по сравнению с контрольным составом.

3. При МХА вяжущего, модифицированного добавкой Реламикс Т-2, происходит увеличение количества этtringита на 12 %, портландита на 10 % в первые сутки твердения, что свидетельствует об увеличении скорости гидратации цементного клинкера. В эти же сроки твердения при введении добавки на основе эфира поликарбоксилата Remicrete SP60 наблюдается уменьшение исходных фаз цементного клинкера – алита на 34 %, при этом на 77 % повышается содержание портландита, который к 28-м суткам твердения перекристаллизовывается в гидросиликат кальция.

Литература

1. Rajesh, D. V. S. P. Performance of alkali activated slag with various alkali activators [Text] / D. V. S. P. Rajesh, A. Narender Reddy, U. Venkata Tilak, M. Raghavendra // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. – 2013. – Vol. 2. – P. 378–386.

2. Minar Geopolymer as a bonding agent in braking segment composites [Text] // Proceed. 3rd International Symposium "Non-traditional cement&concrete"(Brno), 2008. – P. 86–89.
3. Bakharev, T. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete [Text] / T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. B. Cheng // Cement and Concrete Research. – 2001. – Vol. 30, Issue 9. – P. 1367–1374. doi: 10.1016/S0008-8846(00)00349-5
4. Van Jaarsveld, J. G. S. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite - based geopolymers [Text] / J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, G. C. Lukey // Chemical Engineering Journal. – 2002. – Vol. 89, Issue 1-3. – P. 63–73. doi: 10.1016/S1385-8947(02)00025-6
5. Fediuk, R. S. Mechanical Activation of Construction Binder Materials by Various Mills [Text] / R. S. Fediuk // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 125. – P. 1–7. doi: 10.1088/1757-899X/125/1/012019
6. Sadique, M. Mechano-chemical activation of high-Ca fly ash by cement free blending and gypsum aided grinding [Text] / M. Sadique, H. Al-Nageima, W. Atherton, L. Seton, N. Dempster // Construction and Building Materials. – 2013. – Vol. 43. – P. 480–489. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.050
7. Balaz, P. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering [Text] / P. Balaz. – Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008. – 413 p. doi: 10.1007/978-3-540-74855-7
8. Bouzoubaa, N. The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a portland cement clinker [Text] / N. Bouzoubaa, M. N. Zhang, A. Bilodeau, V. M. Malhotra // Cement and Concrete Research. – 1997. – Vol. 27, Issue 12. – P. 1861–1874. doi: 10.1016/S0008-8846(97)00194-4
9. Bergold, S. T. Mechanically activated alite: New insights into alite hydration [Text] / S. T. Bergold, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 76. – P. 202–211. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.06.005
10. Sekulic, Z. Mechanical activation of various cements [Text] / Z. Sekulic, M. Petrov, D. Zivanovic // International Journal of Mineral Processing. – 2004. – Vol. 74. – P. 355–363. doi: 10.1016/j.minpro.2004.07.022
11. Sekulic, Z. Mechanical activation of cement with addition of fly ash [Text] / Z. Sekulic, S. Popova, M. Duricica, A. Rosic // Materials Letters. – 1999. – Vol. 39, Issue 2. – P. 115–121. doi: 10.1016/S0167-577X(98)00226-2
12. Рыбакова, М. В. Интенсификация процессов твердения цементного камня на основе цементной суспензии и суперпластификатора [Текст] / М. В. Рыбакова, В. Д. Барбанягрэ // Строительные материалы. – 2010. – № 8. – С. 55–57.
13. Ибрагимов, Р. А. Влияние механохимической активации вяжущего на свойства мелкозернистого бетона [Текст] / Р. А. Ибрагимов, С. И. Пименов, В. С. Изотов // Инженерно-строительный журнал. – 2015. – № 2 (54). – С. 63–69.
14. Scian, A. N. Mechanochemical activation of high alumina cements-hydration behaviour. I [Text] / A. N. Scian, J. M. Porto Lopez, E. Pereira // Cement and Concrete Research. – 1991. – Vol. 21, Issue 1. – P. 51–60. doi: 10.1016/0008-8846(91)90030-1
15. Котов, С. В. Исследование влияния интенсификаторов помола на измельчение и свойства белого цемента [Текст] / С. В. Котов, С. П. Сивков // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. XXVI, № 6(135). – С. 38–42.
16. Kalinkin, A. M. Hydration of mechanically activated blended cements studied by in situ X-ray diffraction [Text] / A. M. Kalinkin, M. G. Krzhizhanovskaya, B. I. Gurevich, E. V. Kalinkina, V. V. Tyukavkina // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51, Issue 8. – P. 828–833. doi: 10.1134/S0020168515080099
17. Ибрагимов, Р. А. Влияние механохимической активации вяжущего на физико-механические свойства тяжелого бетона [Текст] / Р. А. Ибрагимов, В. С. Изотов // Строительные материалы. – 2015. – № 5. – С. 17–19.
18. Emoto, T. Rheological behavior as influenced by plasticizers and hydration kinetics [Text] / T. Emoto, T. A. Bier // Cement Concrete Research. – 2007. – Vol. 37, Issue 5. – P. 647–654. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.01.009
19. Puertas, F. Polycarboxylate superplasticizer admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes [Text] / F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martı́nez Ramı́rez // Advances in Cement Research. – 2005. – Vol. 17, Issue 2. – P. 77–89. doi: 10.1680/adcr.2005.17.2.77
20. Sakai, E. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement [Text] / E. Sakai, T. Kasuga, T. Sugiyama, K. Asaga, M. Daimon // Cement Concrete Research. – 2006. – Vol. 36, Issue 11. – P. 2049–2053. doi: 10.1016/j.cemconres.2006.08.003
21. Пат. №2551546 Российская Федерация, С1 C04B 40/00 C04B 28/04 C04B 24/00. Способ приготовления бетонной смеси [Текст] / Изотов В. С., Ибрагимов Р. А., Пименов С. И., Галиуллин Р. Р. – опубл. 27.05.2015, бюл. № 15. – 5 с.
22. ГОСТ 10181-2014. Смеси бетонные. Методы испытаний [Текст]. – Введ. 2015-07-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 24 с.
23. Diamond, S. Delayed Ettringite Formation – Process and Problems [Text] / S. Diamond // Cement and Concrete Composites. – 1996. – Vol. 18, Issue 3. – P. 205–215. doi: 10.1016/0958-9465(96)00017-0