

УДК 691.51:666.9(075.8)

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ

Ильина Л.В.*ГОУ ВПО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет»,
Новосибирск, e-mail: nsklika@mail.ru*

Показана возможность повышения прочностных характеристик цементных композитов (цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона), изготовленных на основе портландцемента, хранившегося длительное время в условиях Крайнего Севера, путем введения дисперсных минеральных добавок (диопсид, волластонит) и электролитов с многозарядными катионами и анионами ($Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$). При этом введение 5–9% мас. дисперсных минеральных добавок в цементно-песчаный раствор приводит к увеличению его прочности до 75% и прочности тяжелого бетона на 30–50%. Дальнейшее повышение активности цемента после длительного хранения может быть обусловлено дополнительным введением электролитов. Совместное введение дисперсных минеральных добавок и электролитов с многозарядными катионами и анионами позволяет при использовании длительно хранившегося (23 месяца) портландцемента увеличить прочностные показатели цементно-песчаного раствора в 2,5 раза, а прочностные показатели тяжелого бетона – в 2,3 раза.

Ключевые слова: портландцемент, длительное хранение, повышение прочности, минеральные добавки, электролиты, цементный камень, цементно-песчаный раствор, бетон

INCREASING STRENGTH CHARACTERISTICS OF COMPOSITES BASED ON CEMENT CEMENT LONG-TERM STORAGE

Ильина Л.В.*GOU VPO «Novosibirsk State Architectural University», Novosibirsk, e-mail: nsklika@mail.ru*

The possibility of increasing the strength characteristics of cement composites (cement, cement-sand mortar and concrete), made on the basis of Portland cement, stored for a long time in the Far North, by the introduction of dispersed mineral supplements (diopside, wollastonite) and the electrolyte cations and multiply anions ($Al_2(SO_4)_3$ and $Fe_2(SO_4)_3$). At the same time the introduction of 5–9% by weight. dispersed mineral additions in cement mortar increases its strength to 75% and strength concretes at 30–50%. A further increase in activity of cement after prolonged storage may be due to the introduction of additional electrolytes. Coadministration of dispersed mineral supplements and electrolytes with multiply cations and anions allows the use of stored for a long time (23 months) to increase the strength characteristics of Portland cement and sand mortar in 2,5 times, and strength properties of heavy concrete – 2,3 times.

Keywords: portland cement, long-term storage, increase strength, mineral supplements, electrolytes, cement stone, cement mortar and concrete

Свойства вяжущих веществ, в том числе портландцемента, как правило, исследуют непосредственно или через непродолжительное время после их изготовления. При этом подробно изучены структура и свойства цемента, механизм и кинетика гидратации клинкерных минералов, коррозия цементного камня и бетона [1, 2]. Изменение свойств портландцемента при длительном хранении практически не рассматривается, так как в основном использование его осуществляется вскоре после изготовления. Вместе с тем нередки случаи продолжительного хранения таких материалов, что неизбежно приводит к изменению их свойств в результате взаимодействия с окружающей средой. Длительное хранение цемента, особенно в среде с повышенной влажностью, приводит к его частичной гидратации и карбонизации. Это обуславливает ухудшение его свойств [3, 4]. Особенно актуальны эти вопросы для отдаленных районов Сибири, Севера, Дальнего Востока.

В отдаленных районах России (Север, Сибирь, Дальний Восток) ближайшие це-

ментные заводы отсутствуют, и доставка цемента или клинкера производится главным образом водным путем в период краткосрочной навигации. При этом цемент и клинкер вынуждено подвергаются длительному хранению в течение нескольких месяцев. Аналогичная ситуация может возникнуть в случае длительной остановки по каким-либо причинам производства строительных материалов с использованием цемента.

Повышение активности портландцемента после его длительного хранения может быть достигнуто введением минеральных добавок, например волластонита [5] или электролитов с многозарядными катионами [6].

Необходимо исследование свойств портландцемента, хранившегося длительное время в производственных условиях в регионах с жестким климатом.

В данной работе исследован цемент после хранения в течение 23 месяцев в условиях Крайнего Севера. Цемент хранился в биг-бегах в закрытом неотапливаемом складе на поддонах. Исследования проведены

при строительстве обогатительной фабрики ООО «ЗК «Майское», расположенной в 180 км от г. Певек, Чаунского муниципального района Чукотского автономного округа.

Исследован портландцемент ASTM C-150 PO 42,5 Type I/II производства компании Shandong Shanshui Cement Group LTD (Sunnysy, Китай). Минералогический состав цемента, по данным завода изготовителя, % мас.: C_3S – 50,0–54,4; C_2S – 14,2–18,2; C_3A – 6,0–6,8; C_4AF – 11,6–12,0. Химический состав цемента, % мас: SiO_2 – 20,8–21,5; Al_2O_3 – 5,3–5,8; Fe_2O_3 – 3,25–3,50; CaO – 60–65; MgO – 1,7–3,0; SO_3 – 2,7–3,0; нерасстворимый остаток – 0,1–0,7.

По результатам испытаний в аккредитованной лаборатории прочность стандартных образцов цементно-песчаного раствора из исходного цемента составляет: после тепловлажностной обработки – при изгибе 6,2 МПа, при сжатии – 25,5 МПа, после 28 суток твердения при нормальных условиях – при изгибе 6,3 МПа, при сжатии 43,6 МПа.

В данной работе исследования проводились на образцах цементного камня с размерами 20×20×20 мм, цементно-песчаного раствора с размерами 40×40×160 мм и бетона с размерами 100×100×100 мм, полученных в результате твердения образцов при нормальных условиях и после тепловлажностной обработки (ТВО) по режиму: подъем температуры в течение 3 часов, выдержка при температуре 85 °С в течение 6 часов, снижение температуры в течение 2 часов.

В составе цементно-песчаного раствора соотношение цемент:песок составляло 1:3. Бетон имел состав, кг/м³: цемент – 333 кг, песок – 615 кг, щебень – 1300 кг, вода – 226 л.

В качестве дисперсных минеральных добавок использовали измельченные природные кальций-силикатные горные породы – волластонит и диопсид, являющиеся отходами производства. Волластонит – однокальциевый силикат ($CaO \cdot SiO_2$). В работе использована измельченная волластонитовая порода Слюдянского месторождения, имевшая состав, % мас.: SiO_2 – 47,0; CaO – 49,4; MgO – 1,2; Al_2O_3 – 0,1; Fe_2O_3 – 0,1; потери при прокаливании 2,1. Удельная поверхность порошка волластонита составляла 290 м²/кг, среднеобъемный размер частиц, определенный методом лазерной гранулометрии, был равен 33,9 мкм.

Диопсид – силикат кальция и магния ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$). Использованный в работе диопсид представлял собой измельченную породу – отход от переработки флюгопитовых руд Алданского месторождения (республика Саха, Якутия). Его химический состав, % мас.: SiO_2 – 50,3; CaO – 24,6;

MgO – 15,6; Al_2O_3 – 3,4; Fe_2O_3 – 5,8; R_2O – 0,3. Удельная поверхность порошка волластонита составляла 210 м²/кг, среднеобъемный размер частиц, определенный методом лазерной гранулометрии, был равен 49,6 мкм.

Количество минеральных добавок изменялось от 2 до 11 % от массы вяжущего. Добавки перемешивали в шаровой мельнице в течение двух часов с портландцементом, хранившимся длительное время.

Использование этих добавок обусловлено следующим. Эти добавки являются силикатами кальция, то есть близкими по составу к основным клинкерным минералам – алиту и белиту и продуктам их гидратации. Кроме того, эти добавки обладают высокой твердостью, сопоставимой или превосходящей твердость частиц цемента. При совместном перемешивании таких добавок с длительно хранившимся цементом они будут способствовать обновлению поверхности его частиц.

В табл. 1–3 приведены данные по прочности при сжатии образцов цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона при введении добавок волластонита и диопсида. Следует отметить, что в результате хранения в течение 23 месяцев прочность образцов цементно-песчаного раствора снизилась по сравнению с указанными выше исходными значениями: после ТВО – при изгибе в 2 раза, при сжатии – на 65 %, после 28 суток твердения при нормальных условиях снижение прочности составило: при изгибе – на 60 %, при сжатии – на 80 %.

При введении волластонита прочность цементного камня возрастает на 50–65 % при содержании добавки 5–9 % мас. При большем и меньшем количестве добавки наблюдается меньшее увеличение прочности.

У цементно-песчаного раствора при введении 5–9 % мас. волластонита прочность возрастает на 35–50 %. У образцов бетона введение в состав цемента 5–9 % мас. волластонита приводит к увеличению прочности на 30–40 %. Эффект упрочнения при введении добавки волластонита проявляется сильнее при тепловлажностной обработке образцов (см. табл. 1, 2).

При введении в состав цемента диопсида (см. табл. 1) наблюдается большее упрочнение, чем при введении волластонита. Так, введение 5–9 % мас. диопсида приводит к увеличению прочности образцов после тепловлажностной обработки на 70–85 %, после 28 суток твердения при нормальных условиях – на 65–78 % (табл. 1, 3).

Аналогичное увеличение прочности составляет у образцов цементно-песчаного раствора и бетона соответственно на 70, 50–60 и 40–50 %.

Таблица 1

Прочностные характеристики цементно-песчаного раствора (МПа) при введении добавок волластонита и диопсида в цемент, хранившийся в течение 23 месяцев

Вид добавки	Количество добавки, % мас.											
	0		2		5		7		9		11	
	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$
<i>Тепловлажностная обработка</i>												
Волластонит	3,1	16,4	4,2	22,1	4,4	23,3	4,5	24,0	4,6	24,4	4,1	22,0
Диопсид	3,7	16,4	4,5	20,2	5,8	24,9	6,0	28,1	5,9	27,6	5,7	26,1
<i>Нормальные условия твердения, 28 суток</i>												
Волластонит	3,7	18,1	4,0	23,3	4,4	24,4	4,8	25,6	5,5	26,8	4,9	24,5
Диопсид	3,7	18,1	4,9	22,4	6,2	25,7	6,4	27,4	6,5	29,6	6,2	27,1

Таблица 2

Прочность при сжатии (МПа) материалов на основе цемента, хранившегося в течение 23 месяцев, при введении добавки волластонита

Объект испытания	Количество добавки волластонита, % мас.					
	0	2	5	7	9	11
<i>Тепловлажностная обработка</i>						
Цементный камень	37,9	56,3	61,8	60,9	52,4	55,9
Цементно-песчаный раствор	16,4	22,1	23,3	24,0	24,4	22,0
Бетон	12,5	15,9	17,5	16,9	17,8	15,6
<i>Нормальные условия твердения, 28 суток</i>						
Цементный камень	42,9	60,9	64,7	65,1	67,3	60,4
Цементно-песчаный раствор	18,1	23,3	24,4	25,6	26,8	24,5
Бетон, нормальные условия твердения в течение:						
• 3 суток	2,4	3,0	3,5	3,8	4,1	3,1
• 7 суток	4,5	5,7	6,3	7,1	7,6	5,8
• 14 суток	8,1	10,0	10,9	11,2	11,6	10,2
• 28 суток	14,5	17,3	18,6	18,9	19,2	17,3

Таблица 3

Прочность при сжатии при введении добавки диопсида в цемент, хранившийся в течение 23 месяцев

Объект испытания	Количество добавки диопсида, % мас.					
	0	2	5	7	9	11
<i>Тепловлажностная обработка</i>						
Цементный камень	37,9	59,9	65,6	70,2	68,8	64,1
Цементно-песчаный раствор	16,4	20,2	24,9	28,1	27,6	26,1
Бетон	12,5	17,2	18,8	20,1	19,5	18,2
<i>Нормальные условия твердения, 28 суток</i>						
Цементный камень	42,9	64,1	70,0	74,2	76,4	70,9
Цементно-песчаный раствор	18,1	22,4	25,7	27,4	29,6	27,1
Бетон, нормальные условия твердения в течение:						
• 3 суток	2,4	3,1	3,8	4,0	4,1	3,7
• 7 суток	4,5	5,6	6,3	6,8	7,2	6,1
• 14 суток	8,1	10,8	11,5	12,0	12,4	11,2
• 28 суток	14,5	18,6	20,3	20,8	21,5	19,7

Введение добавок волластонита и диопсида позволяет эффективнее использовать потенциальные возможности цемента. Уже при 2% мас. этих добавок прочность цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона после ТВО существенно превышает прочность аналогичных образцов без добавок после 28 суток твердения при нормальных условиях.

Таким образом, для повышения активности портландцемента, хранившегося длительное время (в данном случае в течение 23 месяцев) и вследствие этого в значительной мере утратившего активность, может быть эффективно использовано введение дисперсных минеральных добавок – диопсида и волластонита. При удельной поверх-

ности, составляющей 200–300 м²/кг, их оптимальное количество равно 7–9% мас.

Дальнейшее повышение активности цемента после длительного хранения может быть обусловлено дополнительным введением электролитов. В качестве электролитов в работе использованы соли с многозарядными катионами и анионами (Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃). Их введение в количестве 1% от массы цемента обеспечивает повышение его активности после длительного хранения [3].

Значения предела прочности при сжатии образцов цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона, изготовленных из портландцемента хранившегося в течение 23 месяцев, приведены в табл. 4–6.

Таблица 4

Влияние добавок минеральных наполнителей и электролитов на прочность (МПа) образцов цементного камня, изготовленных из портландцемента, хранившегося в течение 23 месяцев

Вид и количество добавок						
без до- бавок	добавка 1% мас. электролитов		добавка 7% мас. волластонита и 1% мас. электролита		добавка 7% мас. диопсида и 1% мас. электролита	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃		Al ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃
<i>Твердение в условиях тепловлажностной обработки</i>						
37,9	47,8	51,6	67,6	73,0	80,3	83,7
<i>Твердение 28 суток в нормальных условиях</i>						
42,9	56,7	60,2	75,9	78,3	86,6	89,1

Таблица 5

Влияние добавок минеральных наполнителей и электролитов на прочность (МПа) образцов, изготовленных из цементно-песчаного раствора на основе портландцемента, хранившегося 23 месяца

Условия и продолжитель- ность твердения	Вид и количество добавок													
	без до- бавок		1% мас. электро- литов				7% мас. волластони- та и 1% мас. электро- лита				7% мас. диопсида и 1% мас. электролита			
			Fe ₂ (SO ₄) ₃		Al ₂ (SO ₄) ₃		Fe ₂ (SO ₄) ₃		Al ₂ (SO ₄) ₃		Fe ₂ (SO ₄) ₃		Al ₂ (SO ₄) ₃	
	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}
ТВО	3,1	16,4	3,7	20,8	4,0	22,8	6,5	34,1	6,9	36,0	8,0	38,8	8,7	42,4
Нормальные ус- ловия, 28 суток	3,7	18,1	4,6	23,8	5,0	25,9	7,8	38,7	8,2	39,4	8,8	42,7	9,0	45,3

Полученные результаты показывают, что введение 7% мас. дисперсных минеральных добавок (волластонит, диопсид) и 1% мас. электролитов с многозарядными катионами и анионами (Fe₂(SO₄)₃, Al₂(SO₄)₃) позволяет при использовании длительно хранившегося (23 месяца) портландцемента:

– увеличить прочностные показатели цементного камня в два раза при твердении

как в условиях ТВО, так и при нормальных условиях;

– увеличить прочностные показатели цементно-песчаного раствора в 2,5 раза при твердении как в условиях ТВО, так и при в нормальных условиях;

– увеличить прочностные показатели тяжелого бетона в 2,1 раза при твердении в условиях ТВО и в 2,3 раза – при твердении в нормальных условиях.

Таблица 6

Влияние добавок минеральных наполнителей и электролитов на прочность (МПа) образцов бетона, изготовленных на основе портландцемента, хранившегося 23 месяца

Условия и продолжительность твердения	Вид и количество добавок						
	без добавок	1 % мас. электролитов		7 % мас. волластонита и 1 % мас. электролита		7 % мас. диопсида и 1 % мас. электролита	
		$Fe_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$
ТВО	12,5	15,2	16,6	21,7	22,2	24,6	26,9
Нормальные условия, 3 суток	2,4	3,5	3,2	4,1	4,5	5,2	5,7
Нормальные условия, 7 суток	4,5	6,4	6,0	7,8	8,2	9,6	10,1
Нормальные условия, 14 суток	8,1	11,6	10,8	13,9	14,6	17,0	18,3
Нормальные условия, 28 суток	14,5	20,2	18,4	24,7	25,9	30,8	33,9

Скорость набора прочности образцов бетона несколько больше при введении добавок электролитов, чем у исходного состава без добавок.

Полученные результаты могут быть обусловлены следующим. Дисперсные минеральные добавки (волластонит, диопсид), обладающие высокой твердостью, способствуют при их тщательном перемешивании с длительно хранившимся цементом обновлению поверхности его частиц. Кроме того, такие добавки обеспечивают микроармирование цементного камня, препятствуют распространению в нем трещин. Энергетическое воздействие поверхности частиц добавок оказывает влияние на процесс гидратации цемента, способствуя формированию более плотной и прочной структуры твердеющей системы. Диопсид по сравнению с волластонитом обладает более высокой твердостью и модулем упругости. При нагружении системы он воспринимает более значительную часть напряжений, чем цементная матрица. Это способствует повышению прочности цементного камня и обеспечивает большую эффективность действия диопсида по сравнению с волластонитом.

Добавки электролитов влияют на процессы взаимодействия между частицами цемента и жидкой фазой, способствуя возникновению дефектов на поверхности частиц цемента и повышению его активности. Кроме того, добавки электролитов, содержащие многозарядные катионы и анионы, интенсифицируют коагуляционные процессы в твердеющей системе. Это также способствует формированию прочной и плотной структуры цементного камня.

Таким образом, введение 7 % мас. дисперсных минеральных добавок, таких как

диопсид, волластонит, и 1 % мас. электролитов с многозарядными катионами и анионами обеспечивает повышение активности цемента, хранившегося в течение 23 месяцев и увеличение в 2–2,5 раза прочности, получаемых с его применением, образцов цементно-песчаного раствора и тяжелого бетона.

Список литературы

1. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: учебное пособие для студентов вузов / И.Г. Лугинина. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2004. – Ч. 1 – 240 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высш. шк., 1980. – 472 с.
3. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
4. Теория цемента / А.А. Пашенко, Е.А. Мясникова, В.С. Гумен, Ю.Р. Евсютин, М.М. Салдугей, М.А. Саницкий, В.П. Сербин, В.В. Токарчук, И.Б. Удачкин, В.В. Чистяков. – Киев: Будівельник, 1991. – 166 с.
5. Бердов Г.И. Влияние минеральных добавок на свойства цементных материалов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, Н.А. Машкин // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – № 1. – С. 49–52.
6. Бердов Г.И. Влияние добавок электролитов на прочность образцов, изготовленных из длительно хранившегося портландцемента / Г.И. Бердов, Н.А. Машкин, Л.В. Ильина, М.А. Раков // Строительные материалы. – 2010. – №8. – С. 48–50.

Рецензенты:

Бердов Г.И., д.т.н., профессор ГОУ ВПО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет», г. Новосибирск;

Зырянова В.Н., д.т.н., профессор кафедры химии ГОУ ВПО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет», г. Новосибирск.

Работа поступила в редакцию 10.07.2011.