

Якимечко Ярослав Борисович, д-р техн. наук, профессор,
Национальный университет «Львовская политехника»,
г. Львов (Украина)

Шевчук Галина Ярославовна, канд. техн. наук, доцент,
Национальный университет «Львовская политехника»,
г. Львов (Украина)

Гнип Ольга Павловна, канд. техн. наук, доцент, Одесская академия
строительства и архитектуры, г. Одесса (Украина)

Раецкая Екатерина Александровна, аспирант, Одесская академия
строительства и архитектуры, г. Одесса (Украина)

Yaroslav Yakimechko, DSc in Engineering Science, Professor, Lviv
Polytechnic National University, Lviv (Ukraine)

Galina Shevchuk, PhD in Engineering Science, Associate Professor,
Lviv Polytechnic National University, Lviv (Ukraine)

Olga Gnyp, PhD in Engineering Science, Associate Professor, Odessa
State Academy of Civil Engineering and Architecture, Odessa
(Ukraine)

Yekaterina Rayeckaya, postgraduate student, Odessa State Academy
of Civil Engineering and Architecture, Odessa (Ukraine)

РАСШИРЯЮЩИЕСЯ ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ С ДОБАВКАМИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ

EXPANSIVE CEMENT COMPOSITIONS ON THE BASIS OF CALCIUM OXIDE WITH ADDING AQUEOUS POLYSACCHARIDE SOLUTIONS

АННОТАЦИЯ

Исследованы и получены портландцементные композиции для расширяющихся бетонов на основе негашеной извести, модифицированные сахарозой.

Напрягающие цементы являются смешанными вяжущими с использованием расширяющихся добавок. Опыт производства напрягающих цементов свидетельствует о том, что использование негашеной извести вызывает определенные технологические трудности, поскольку его расширение не всегда совпадает по времени со структурообразованием основного вяжущего компонента, что приводит к снижению прочности цементного камня. Поэтому в таких цементах необходимо согласование процессов расширения оксида

кальция со структурообразованием цементной составляющей. Одним из путей решения данной проблемы является замедление гидратации СаО за счет модифицирования его химическими добавками.

В работе использованы высоко- и среднеактивная негашеная известь с содержанием СаО и MgO 98,5 масс. % с временем гашения 5 минут. Регулировку скорости гидратации СаО осуществляли добавками водных растворов полисахаридов. Процессы гидратации высокодисперсной извести исследовали с помощью электронного просвечивающегося микроскопа JEM-100CX II. Для изготовления расширяющихся композиций применяли портландцемент ПЦ I 500 и ПЦ II/A-III 400. Расширяющийся компонент получен на основе модифицированной негашеной извести. При этом модификацию извести осуществляли путем пассивирования поверхности частиц СаО аморфной сахарозой, которая образуется при совместном нагревании извести и сахарозы при температуре 160 ± 10 °С.

В процессе исследования авторами разработан способ модифицирования негашеной извести путем совместного нагрева при температуре 160 ± 10 °С с добавкой 1,0 мас. % сахарозы. Введение в состав портландцемента модифицированной извести в небольших количествах (1,0-3,0 мас.%) позволяет получить расширяющиеся композиции с величиной расширения 0,2-0,4 мм/м. Экспериментально установлено, что для получения повышенного эффекта расширения необходимо использовать негашеную известь средней активности, для которой характерен длительный процесс расширения, что приводит к уменьшению негативного влияния расширения на механическую прочность затвердевшего бетона. На основе негашеной извести, модифицированной водными растворами полисахаридов, разработаны расширяющиеся и напрягающиеся портландцементные композиции с оксидным типом расширения, которые могут быть использованы для изготовления дорожных изделий и мелкозернистых бетонов.

ABSTRACT

Portland cement compositions modified with sucrose on the base of quicklime for expansive concrete are studied.

Self-stressing cements and binders are mixed with the use of expanding additives. Experience in the production of self-stressing cements suggests that the use of quicklime causes certain technological difficulties, since the extension does not always coincide with the structure formation of the main binder component, resulting in lower strength of cement stone. Therefore, in such the cement it is necessary to harmonize the processes of expansion of calcium oxide with the structure formation of the cement component. One way to solve this problem is to slow the hydration of СаО due to the modification of its chemical additives.

The study used high – and intermediate-level quicklime with CaO content of MgO and 98.5 mass. % and the damping time of 5 min. the speed control of the hydration of CaO additives was carried out by aqueous solutions of polysaccharides. The processes of hydration of fine lime were determined using a translucent electronic microscope JEM-100CX II. Portland cement PC I 500-HRC II/A-III 400 was used for the manufacture of the expanding compositions. An expanding component is obtained on the basis of modified quicklime. The modification of lime was carried out by passivating the surface of the CaO particles of amorphous sucrose, formed by joint lime and sucrose heating at the temperature of 160 ± 10 °C.

The authors have developed a method of quicklime modifying by heating at a temperature of 160 ± 10 °C with the addition of 1.0 wt. % sucrose. Input of lime in small amounts (1.0 to 3.0 wt.%) to the composition of the modified Portland cement allows to obtain expansive compositions with the expansion magnitude of 0.2-0.4 mm/m. It is established experimentally that to obtain the increased effect of the expansion it is necessary to use the quicklime of average activity, characterized by a long process of expansion, which reduces the negative impact of expansion on the mechanical strength of the hardened concrete. The expanding and hardening Portland cement compositions with oxide type extensions that can be used for the manufacture of road products and of fine-grained concretes are developed on the basis of quicklime modified by aqueous solutions of polysaccharides.

Ключевые слова: структурообразование, гидратообразование, модифицирование, высокодисперсная известь, полисахариды, активность

Keywords: structure formation, hydrate formation, modification, superfine lime, polysaccharides, activity

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Одним из важнейших принципов твердения вяжущих систем является соответствие во времени интенсивности взаимодействия и структурообразования. Для оксида кальция характерна асинхронность процессов, при которых гидратообразование опережает структурообразование [1-3]. Использование извести как расширяющегося компонента вызывает определенные технологические трудности, в частности, несогласованность во времени процессов структурообразования портландцемента и расширения при гидратации извести. Следовательно, с теоретической и практической точки зрения важно определение физико-химических особенностей расширения CaO и исследование путей снижения его гидратационной активности.

Важным недостатком при твердении бетонных и железобетонных изделий на основе портландцемента является наличие деформаций

усадки. Усадка цементного камня связана с процессами уплотнения коллоидных новообразований при высыхании изделий. Использование заполнителей приводит к снижению деформаций усадки, однако внутри изделия возникают напряжения, которые вызывают появление микро-трещин. Такие деформационные явления уменьшают коррозионную устойчивость и морозостойкость бетона, при этом снижается прочность изделий. Среди способов уменьшения усадки и трещинообразования наиболее эффективным является использование расширяющегося цемента [4].

Напрягающие цементы отечественного и зарубежного производства являются смешанными вяжущими с использованием расширяющихся добавок. Опыт производства напрягающих цементов свидетельствует о том, что использование негашеной извести вызывает определенные технологические трудности, поскольку его расширение не всегда совпадает по времени со структурообразованием основного вяжущего компонента, что приводит к снижению прочности цементного камня. В таких цементах необходимо согласование процессов расширения оксида кальция со структурообразованием цементной составляющей. Одним из путей решения данной проблемы является замедление гидратации СаО за счет модифицирования его химическими добавками.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Разработка и исследование расширяющихся и напрягающих портландцементных композиций на основе негашеной извести, модифицированных сахарозой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использованы высоко- и среднеактивная негашеная известь с содержанием СаО и MgO 98,5 мас. % с временем гашения 5 минут. Регулировку скорости гидратации СаО осуществляли добавками водных растворов полисахаридов. Процессы гидратации высокодисперсной извести исследовали с помощью электронного просвечивающегося микроскопа JEM-100CX II. Для изготовления расширяющихся композиций применяли портландцемент ПЦ 1500 и ПЦ II/A-III 400. Расширяющийся компонент получен на основе модифицированной негашеной извести. При этом модификацию извести осуществляли путем пассивирования поверхности частиц СаО аморфной сахарозой, которая образуется при совместном нагревании извести и сахарозы при температуре $160 \pm 10^\circ\text{C}$.

Исследованиями установлено, что аморфная сахароза характеризуется сильным замедляющим эффектом по сравнению с кристалличе-

ской (рис. 1). Так, достижение максимальной температуры в растворе аморфной сахарозы составляет 8 часов, а в растворе кристаллической – 5 часов. Для высокодисперсной извести с добавкой 1,0 масс. % сахарозы, нагретой до температуры 160 °С, максимальная скорость гидратации достигается через 14 часов. Такой эффект термического модифицирования объясняется различиями в составе и является результатом комплексного воздействия новых соединений, которые образовались при нагревании сахарозы. Важную роль при этом играют явления физической адсорбции, при которых блокируются активные участки поверхности СаО, и замедляется доступ воды во внутренние слои частиц извести.

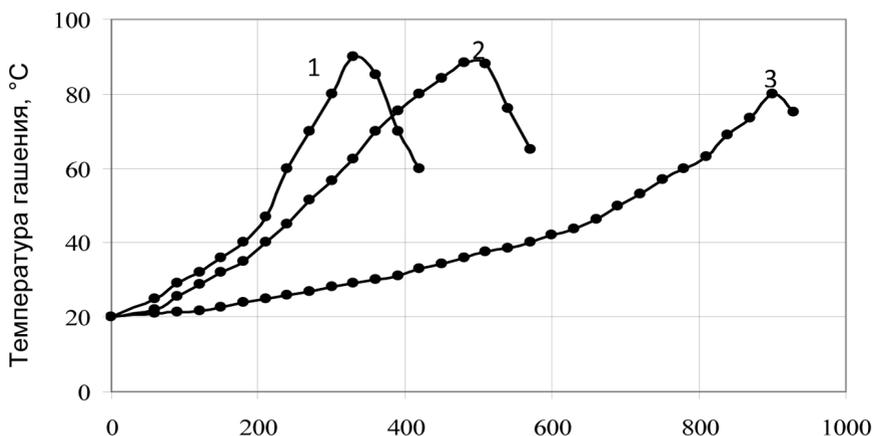


Рисунок 1. Изменения температуры гидратации извести при В/В = 2,0:

1 – в растворе 2,0 мас.% кристаллической сахарозы; 2 – в растворе 2,0 мас.% аморфной сахарозы; 3 – модифицированной извести с добавкой 1,0 мас. % сахарозы

Известно [5], что термическое модифицирование уменьшает гидратационную активность негашеной извести и позволяет использовать ее для получения расширяющихся и напряженных вяжущих композиций. Предыдущими исследованиями [6] установлено, что эффективным замедлителем гидратации извести является сахароза. Вместе с тем, сахароза проявляет замедляющий эффект на процессы гидратации клинкерных минералов, активно взаимодействует и имеет диспергирующее действие на их гидратные фазы. Для изучения влияния извести на прочность и сроки схватывания портландцемента проводили исследования композиций на основе расширяющегося компонента с использованием негашеной извести и модифицированной извести и сахарозы (табл.1.).

Таблица 1

Физико-механические свойства расширяющихся композиций на основе портландцемента, негашеной и модифицированной извести и добавки сахарозы (образцы – кубики 2×2×2 см, тесто 1:0)

№ п/п	Состав композиций, макс. %			В/В	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, суток				Сроки схватывания, час-мин.	
	Негашеная известь	Модифицированная известь	Сахароза		1	7	14	28	начало	конец
1	-	-	-	0,24	27,6	54,8	60,1	72,2	1-55	5-50
2	1,0	-	0,5	0,25	25,7	50,9	54,5	64,2	1-30	5-10
3	1,0	-	1,0	0,25	25,1	51,5	55,7	64,8	1-35	5-30
4	3,0	-	0,5	0,25	23,9	47,2	50,7	62,9	1-15	4-30
5	3,0	-	1,0	0,25	23,7	47,4	50,3	64,6	1-25	4-55
6	5,0	-	0,5	0,26	22,1	42,5	46,4	58,1	0-30	2-40
7	5,0	-	1,0	0,26	22,4	42,7	46,2	58,4	0-35	3-15
8	7,0	-	0,5	0,27	20,0	40,6	40,1	51,7	0-30	2-05
9	7,0	-	1,0	0,27	20,8	40,9	39,9	52,5	0-40	2-55
10	-	1,0	0,005	0,25	20,1	34,9	37,2	44,1	2-10	3-30
11	-	1,0	0,010	0,25	19,7	34,7	37,5	46,2	2,10	3,25
12	-	3,0	0,015	0,25	19,6	36,4	42,5	50,8	2-10	3-20
13	-	3,0	0,030	0,25	19,5	37,3	41,8	49,4	2-15	3-20
14	-	5,0	0,025	0,26	19,5	35,8	33,1	40,6	2-20	3-25
15	-	5,0	0,050	0,26	19,1	36,6	33,8	40,2	2-25	3-30
16	-	7,0	0,035	0,27	22,0	36,7	33,9	37,6	2-10	3-30
17	-	7,0	0,070	0,27	22,4	37,2	33,1	38,1	2-05	3-30

Экспериментально исследовано, что увеличение количества СаО в составе вяжущей композиции сопровождается сокращением сроков схватывания (табл. 1). Так, при добавлении 1,0 масс. % извести конец схватывания наступает через 5 часов 30 минут, а при 7,0 мас. % СаО – сокращается вдвое и составляет 2 часа 55 минут. При этом прочность камня закономерно снижается с увеличением количества СаО. Добавление 0,5-1,0 мас. % сахарозы существенно не влияет на кинетику твердения вяжущих композиций, однако увеличение ее содержания меняет сроки схватывания. Так, при одинаковом содержании добавки извести, увеличение количества сахарозы замедляет конец схватывания на 25 – 50 минут, что соответствует полученным результатам исследований структурообразования цементных систем в растворах сахарозы.

С целью уменьшения негативного влияния сахарозы на кинетику твердения цементных минералов для получения напряженных композиций используется термически модифицированная известь. Установлено (табл. 1), что прочность образцов из составов, термически модифицированных известью, во все сроки твердения ниже по сравнению с составами с добавкой кристаллической сахарозы. Основной прирост прочности происходит в течение 7 суток, а в последующие сроки наблюдается замедление скорости твердения. Причем композиции с использованием 1,0-3,0 мас. % термически модифицированной извести характеризуются нарастанием прочности в течение 28 суток твердения, а для образцов с добавками 5,0-7,0 мас. % CaO через 14 суток наблюдается падение прочности. Следует отметить, что сроки схватывания, независимо от количества введенной сахарозы и извести, практически не меняются для всех составов композиций.

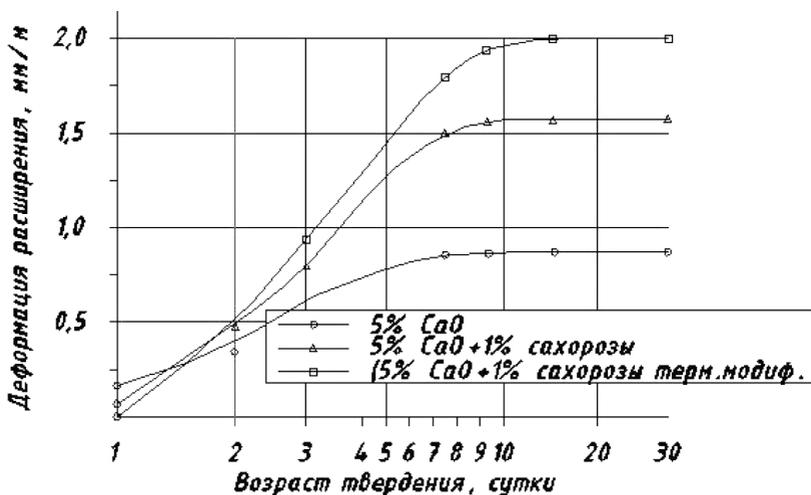


Рисунок 2. Деформация расширения цементных композиций на основе негашеной извести

Исследованиями деформаций усадки-набухания расширяющихся композиций с использованием негашеной извести и сахарозы установлено (рис.2), что максимальное расширение происходит в образцах с добавкой термически модифицированной извести. Расширение образцов с добавкой молотой негашеной извести с наибольшей скоростью проходит в течение 3 суток, а в композициях с известью и кристаллической сахарозой – в течение 7 суток, причем их абсолютные значения составляют 1,63 и 1,65 мм/м соответственно. Добавка термически моди-

фицированной извести замедляет скорость и приводит к деформации расширения 1,75 мм/м через 28 суток.

Абсолютное значение величины расширения цементных композиций зависит от вида извести. Установлено, что различия в сроках гашения различных видов извести с добавкой кристаллической сахарозы незначительны. В то же время при термохимическом модифицировании сахарозой время гашения для среднеактивной извести увеличивается в 1,5 раза по сравнению с таким же количеством кристаллической сахарозы. Установлено, что для высокоактивной извести характерен рост деформаций расширения в течение 14 суток твердения (рис.3). Композиция на основе среднеактивной извести расширяется медленно, но конечное значение величины деформации расширения выше по сравнению с высокоактивной известью. Поэтому для расширяющихся композиций с модифицированной известью целесообразно применять среднеактивные виды извести.

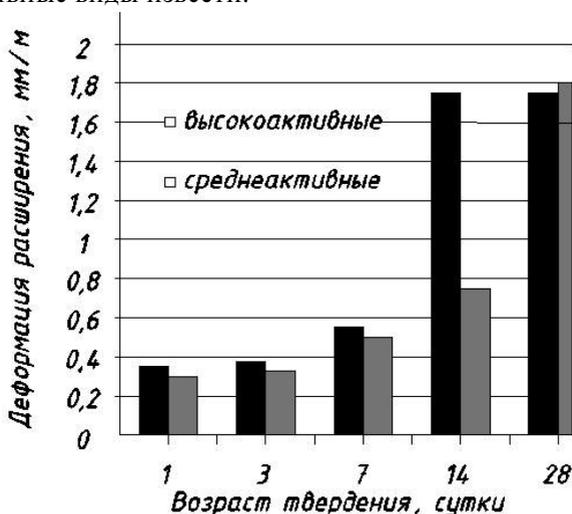


Рисунок 3. Деформации расширения композиций на основе портландцемента (95,0 мас. %) и термически модифицированной извести (5,0 мас. %)

Способ введения сахарозы и вид извести также влияют на процессы структурообразования расширяющихся композиций. На основании полученных результатов установлено влияние негашеной извести на кинетику твердения и расширение цементного камня. Так, композиции из аморфной сахарозы характеризуются пониженной прочностью независимо от вида использованной извести (табл. 2).

Физико-механические характеристики расширяемых композиций (образцы – балочки 2×2×8 см, цемент : песок = 1:3, содержание СаО – 5,0 мас. %)

№ п/п	Тип извести	Вид сахарозы	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, суток			
			1	7	14	28
<i>Портландцемент ПЦ 1500</i>						
1.	высокоактивная	кристаллическая	5,9	24,9	35,7	39,4
2.	высокоактивная	аморфная	8,9	20,4	30,2	32,4
3.	среднеактивная	кристаллическая	6,4	28,7	33,5	31,6
4.	среднеактивная	аморфная	9,2	29,4	30,1	29,3
<i>Портландцемент ПЦ II/А-Ш400</i>						
1.	высокоактивная	кристаллическая	4,8	20,5	29,2	31,8
2.	высокоактивная	аморфная	2,4	13,2	18,7	20,1
3.	среднеактивная	кристаллическая	5,3	23,6	28,7	29,7
4.	среднеактивная	аморфная	2,5	21,8	23,9	28,4

Через 7 суток твердения во всех образцах скорость набора прочности снижается, что объясняется образованием критического количества кристаллов портландита. Добавка извести средней активности в меньшей степени снижает прочностные показатели цементного камня, чем высокоактивная известь. Прочность расширяющихся композиций в поздние сроки твердения с гидравлически активными добавками выше по сравнению с использованием портландцемента ПЦ II/А-Ш400. Использование среднеактивной извести обеспечивает улучшение физико-механических и эксплуатационных характеристик цементного камня. Добавка такой извести, гидратация которой замедлена сахарозой, меняет фазовый состав и микроструктуру продуктов гидратации исследуемых композиций.

Таким образом, на основе негашеной извести, модифицированной водными растворами полисахаридов, разработаны расширяющиеся и напрягающиеся портландцементные композиции с оксидным типом расширения, которые могут быть использованы для изготовления дорожных изделий и в составе мелкозернистых бетонов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выводы по результатам исследований:

1. Разработан способ модифицирования негашеной извести путем совместного нагрева при температуре $160 \pm 10^\circ\text{C}$ с добавкой 1,0 мас. % сахарозы. При таких условиях происходит пассивирование поверхности частиц СаО аморфной сахарозой, что приводит к значительному уменьшению гидравлической активности кальция оксида. Введение модифицированной извести в небольших количествах (1,0 – 3,0 мас. %) в состав портландцемента позволяет получить расширяющиеся композиции с величиной расширения 0,2 – 0,4 мм/м.

2. Установлено, что для получения повышенного эффекта расширения целесообразно использовать негашеную известь средней активности, для которой характерен длительный процесс расширения (до 14 суток твердения). При этом уменьшается негативное влияние расширения на механическую прочность затвердевшего бетона.

3. На основе негашеной извести, модифицированной водными растворами полисахаридов, разработаны расширяющиеся и напрягающиеся портландцементные композиции с оксидным типом расширения, которые могут быть использованы для изготовления дорожных бетонов и в мелкозернистых бетонах для ремонта и замоноличивания строительных конструкций.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кравченко, И. В. Расширяющиеся цементы. – М.: Стройиздат, 1962. – 162 с.
2. Кузнецова, Т.В. Модифицирование портландцемента для устранения усадки бетона / Т.В. Кузнецова, Д.Я. Френкель // Цемент и его применение. – 2007. – Вып. 4. – С. 54 – 55.
3. Парашук, Л.Я. Розширний дрібнозернистий бетон для ремонту магістральних трубопроводів високого тиску / Л.Я. Парашук, Я.Б. Якимечко, Б.С. Білобран та ін. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Теорія та практика будівництва. – 2010. – Вип. 664. – С. 144 – 150.
4. Парашук, Л.Я. Вплив сахаридів на кінетику гасіння вапна / Л.Я. Парашук, Я.Б. Якимечко, Б.Р. Панчук // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – Вип. 667. – С. 16 – 20.
5. Пашенко, А.А. Теория цемента / А.А. Пашенко, Е.А. Мясникова, В.С. Гумен, Ю.Р. Евсютин и др. – К.: Будивельник, 1991. – 168 с.

6. Шпынова, Л.Г. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л. Г. Шпынова, В.И. Синенькая, В.И. Чих, М.А. Саницкий и др. – Львов: Высшая школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1981. – 180 с.
7. Якимечко, Я.Б. Специальный расширяющийся портландцемент / Я.Б. Якимечко, Б.С. Билобран // Цемент и его применение. –2001. – Вып. 4. – С. 32 – 35.

REFERENCES

1. Kravchenko I.V. *Rasshiryayushchiesya cementy* [Expanding cement]. Moscow: Stroyizdat, 1962. 162 p. (rus)
2. Kuznetsova T.V., Frenkel D. *Cement And Its Application*. 2007. Vol. 4. pp. 54-55. (rus)
3. Parashchuk L.Y., Yakymechko Y.B., Bilobran B.S. etc. *Bulletin NU «Lviv Polytechnic». Theory And Practice Of Construction*. 2010. Vol. 664. pp. 144-150. (ua)
4. Parashchuk L.Y., Yakymechko Y.B., Panchuk B.R. *Bulletin of NU «Lviv Polytechnic». Chemistry, Materials Technology And Their Applications*. 2010. Vol. 667. pp. 16-20. (ua)
5. Pashchenko A.A., Myasnikov E.A., Gumen V.S., Evsiutin J.R. etc. *Teoriya tsementa* [Theory of cement]. Kiyev: Budivelnik, 1991. 168 p. (rus)
6. Shpynova L. G., Synenka V.I., Chih V.I., Sanitsky M.A. etc. *Fiziko-himicheskiye osnovy formirovaniya struktury tsementnogo kamnya* [Physical and chemical bases of formation the structure of cement stone]. Lviv: Higher school. Publishing house at Lviv.un-ty, 1981. 180 p. (rus)
7. Yakimechko Y.B., Bilobran B. S. *Portland Cement And Its Application*. 2001. Vol. 4. pp. 32-35. (rus)

Статья поступила в редколлегию 10.11.2015