

Павлова Инесса Павловна, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры, УО «Брестский государственный технический университет», г. Брест (Беларусь)

Беломесова Кристина Юрьевна, магистр техн. наук, научный сотрудник испытательного центра, УО «Брестский государственный технический университет», г. Брест (Беларусь)

ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКА ПУЦЦОЛАНОВОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСШИРЯЮЩИХСЯ ДОБАВОК СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ТИПА

© РУП «Институт БелНИИС», 2020
Institute BelNIIS RUE, 2020

АННОТАЦИЯ

Применение расширяющихся добавок на основе сульфоалюминатных композиций для модификации цементных систем позволяет не только компенсировать усадку, но в ряде случаев получить расширение и самоупрочнение. На сегодняшний день рынок изобилует расширяющимися добавками на основе сульфоалюминатных композиций, представляющими собой как искусственно синтезированные материалы, так и механические смеси на основе метакаолина, глиноземистого цемента и гипса (цемент типа «М»). Выбор того либо иного вида добавки, а также ее дозировка назначаются в зависимости от проектных требований к бетону: компенсация усадки, достижение требуемых величин линейного расширения и самоупрочнения и т. п. Каждый индивидуальный случай применения такого рода добавок в бетоне требует дополнительных исследований в бетоне по действующим ТНПА, которые занимают от 14 до 28 сут. В ряде случаев такой период испытаний является слишком длительным, и требуются ускоренные методы определения эффективности.

В данной статье представлены исследования возможности применения в качестве одного из критериев эффективности расширяющейся добавки пуццолановой активности. Обоснована возможность определения пуццолановой активности по ускоренной методике Чапеля, что позволит в короткий период времени (1–2 сут) определиться с выбором той либо иной расширяющейся добавки.

В качестве исследуемых добавок рассмотрены расширяющиеся комплексы на основе механических смесей глиноземистого цемента и гипса, метакаолина и гипса, также с добавлением извести.

Предложен диапазон необходимых для получения цементов с компенсированной усадкой или самоупрочением 1 МПа значительной пуццолановой активности.

Ключевые слова: расширяющаяся добавка сульфоалюминатного типа, механическая смесь, пуццолановая активность, тест Чапеля, эттрингит, самоупрочение.

Для цитирования: Павлова, И. П. Экспресс-оценка пуццолановой активности при определении эффективности расширяющихся добавок сульфоалюминатного типа / И. П. Павлова, К. Ю. Беломесова // Проблемы современного бетона и железобетона : сб. науч. тр. / Ин-т БелНИИС; редкол.: О. Н. Лешкевич [и др.]. – Минск, 2020. – Вып. 12. – С. 173-184. <https://doi.org/10.35579/2076-6033-2020-12-11>.

Inesa Paulava, PhD in Engineering Sciences, Associate Professor, Brest State Technical University, Brest (Belarus)

Krystyna Belamesava, Master in Engineering Sciences, Research Associate, Testing Centre, Brest State Technical University, Brest (Belarus)

RAPID ASSESSMENT OF POZZOLANIC ACTIVITY IN DETERMINING THE EFFECTIVENESS OF EXPANSIVE SULFO-ALUMINATE TYPE ADDITIVES

ABSTRACT

The use of expansive additives based on sulpho-alumina compositions to modify cement systems not only compensates for shrinkage, but in some cases allows for expansion and self-stressing. Today the market is replete with expansive additives based on sulfoaluminate compositions, which are both artificially synthesized materials and mechanical mixtures based on metakaolin, high alumina cement and gypsum (type "M" cement). The choice of a particular type of additive, as well as its dosage, is determined depending on the design requirements for concrete: shrinkage compensation, achieving the required values of linear expansion and self-stress, etc. Each individual case of this type of concrete admixture requires additional research in concrete under the existing norms, which take 14 to 28 days. In some cases, such a test period is too long and requires accelerated methods to determine efficiency.

This article presents research into the possibility of using the pozzolana activity of expansive additive as one of the performance criteria. It has been substantiated that pozzolanic activity can be determined using the accelerated Chapelle test, which will allow a short period of time (1-2 days) to determine the choice of a particular expansive additive.

Expansive complexes based on mechanical mixtures of alumina cement and gypsum, metakaolin and gypsum, also with the addition of lime, have been considered as additions under study.

The range of pozzolanic activity values required to produce cements with compensated shrinkage or self-stress of 1 MPa is proposed.

Keywords: sulfo-aluminate type expansive additive, mechanical mix, Pozzolanic activity, Chapelle test, ettringite, self-stressing.

For citation: Paulava I., Belamesava K. *Ekspress-otsenka putso-lanovoy aktivnosti pri opredelenii effektivnosti rasshiryayushchikhsya dobavok sulfoalyuminatnogo tipa* [Rapid assessment of pozzolanic activity in determining the effectiveness of expansive sulfo-aluminate type additives]. In: *Contemporary Issues of Concrete and Reinforced Concrete: Collected Research Papers*. Minsk. Institute BelNIIS. Vol. 12. 2020. pp. 173-184. <https://doi.org/10.35579/2076-6033-2020-12-11> (in Russian).

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологии цементных композитов привело к получению высокоэффективных бетонов разного функционального назначения. В отдельную группу в силу специфики структурообразования следует выделить бетоны с компенсированной усадкой и бетоны напрягающие, расширение которых в условиях внешнего ограничения приводит к возникновению собственных сжимающих напряжений такой величины, что они сохраняются в бетоне конструкции даже после полного завершения усадочных процессов. Усадочные процессы, сопровождающие гидратацию традиционного портландцемента, компенсируются за счет модификации вяжущего и получения расширяющихся цементов (*expansive cement*). Наиболее оптимальным вариантом в таком случае является механическая смесь портландцемента и расширяющейся добавки (РД), количество которой варьируется в зависимости от прогнозируемой энергоактивности составов. В зависимости от образующихся продуктов гидратации РД классифицируются по группам: сульфоалюминатные; алюмоферритные; алюминатно-оксидные; оксидные. Из многообразия расширяющихся добавок следует акцентировать внимание на добавках сульфоалюминатного типа.

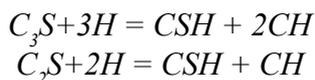
Расширение цементных систем, модифицированных такого типа добавками, происходит в результате взаимодействия алюмо- и сульфосодержащих компонентов с образованием повышенного количества этtringита (*Early Ettringite Formation – EEF*) по следующей схеме:



Величина собственных деформаций расширения, возникающих при введении такого типа добавок, будет варьироваться в зависимости от совокупности следующих факторов: состава и дозировки вводимой добавки, соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3$ как в модифицированном вяжущем, так и в самой РД, тонкости помола алюминатного компонента и многих др. [1].

Вещественный состав добавок сульфоалюминатного типа представляет собой композиции на основе алюминатных и сульфатсодержащих материалов. Чаще всего в качестве основных компонентов для получения РД применяют минеральные добавки природного или искусственного происхождения, обладающие высокой пуццолановой активностью: трепел, опока, обожженные глинистые материалы, кремнеземные отходы, золы, шлаки и др.

Пуццолановая активность минеральных добавок заключается в способности активных компонентов добавки взаимодействовать с гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$, образующемся в больших количествах при гидратации силикатов кальция C_2S и C_3S (содержание которых в портландцементном клинкере может достигать 80 %) по следующим схемам:



Гидратация алитового цемента сопровождается образованием повышенного количества гидроксида $Ca(OH)_2$, связывание которого силикатами и алюминатами, содержащимися в пуццолане, приведет к уплотнению и снижению дефектности структуры гидратированного цементного камня. Значение пуццолановой активности в данном случае указывает на эффективность применяемой добавки.

Если рассматривать расширяющуюся цементную систему, то добавка извести стабилизирует кристаллы этtringита, повышает уровень рН среды и создает пересыщение жидкой фазы по CaO . По данным *D. Damidot* и *F. P. Glasser* [2], *J. D'Ans* и *H. Eick* [3] в области высоких концентраций Ca^{2+} этtringит существует стабильно. При снижении концентрации CaO (и повышении Al_2O_3) стабилизируется моносulfат.

Bollmann [4] считает, что результаты исследования четырехкомпонентных систем не могут быть перенесены на цементные системы, так как щелочность раствора, обеспечиваемая в первом случае только содержанием CaO , может повышаться за счет щелочей цемента (Na_2O , K_2O в составе клинкера). В такой

ситуации возможный слишком высокий уровень pH дестабилизирует этtringит.

D. Damidot и F. P. Glasser [2] термодинамическим расчетом подтвердили стабилизацию этtringита при высоком содержании CaO (см. рис. 1).

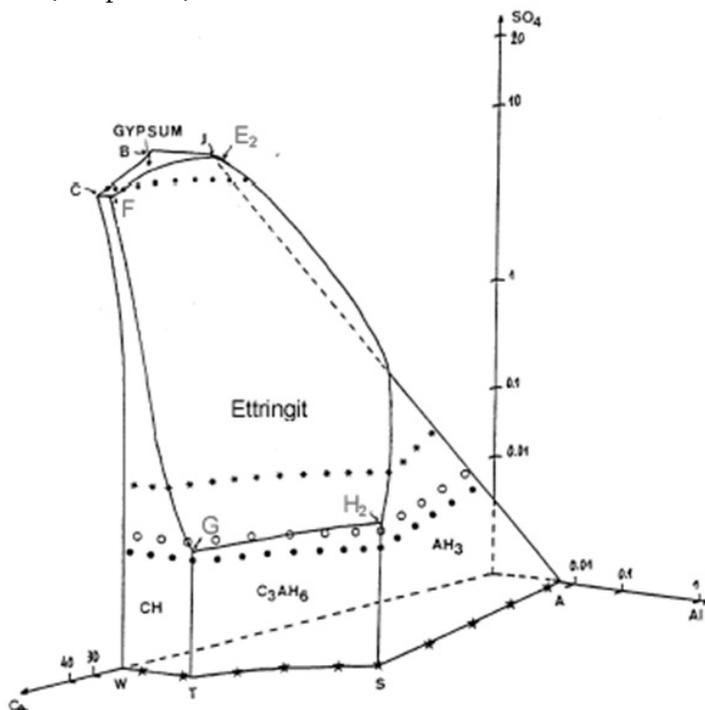


Рисунок 1. Диаграмма четырехкомпонентной системы согласно D. Damidot и F. P. Glasser [2]

Следует отметить, что на основании приведенных результатов можно судить о возможности кристаллизации и стабильного существования этtringита. Под нестабильностью этtringита в системе CaO–Al₂O₃–CaSO₄–H₂O, при высоком содержании Al₂O₃ и малой концентрации CaO ни один из авторов не подразумевает (во всяком случае, не упоминает) возможность перекристаллизации этtringита в моносульфат. Далее буде показано, что для этой реакции необходимы определенные дополнительные условия.

В случае использования расширяющейся добавки сульфоалюминатного типа в гидратирующей цементной системе часть образующегося гидроксида Са будет отбираться из пересыщенного раствора на образование этtringита. В таком случае пуццолановая активность также будет являться косвенным показателем возможности применения той или иной расширяющейся добавки.

В научной литературе можно найти различные методы определения пуццолановой активности минеральных добавок: метод поглощения добавкой извести из известкового раствора в течение 30 сут, ускоренные методы Чапеля и Фратини, определение индекса активности по прочности и др. Большинство из перечисленных методов отличаются длительностью испытаний, что не всегда возможно в сжатых рамках реального строительства. В таких случаях следует воспользоваться ускоренным методом определения пуццолановой активности – методом Чапеля [5]. Данный метод основывается на измерении количества гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, поглощенного пуццолановой добавкой, с интенсификацией процессов при повышенных температурах (стандарт NF P18-513: 2010 [6]).

Одним из основных факторов, влияющим на величину собственных деформаций расширения напрягающих цементов, является суммарное содержание Al_2O_3 и SO_3 , а также их процентное соотношение (A/S) как в самом вяжущем, так и в расширяющейся добавке.

В своей работе [1] В. В. Михайлов совместно с С. Л. Литвером предложили методику расчета состава напрягающего цемента, в основе которой лежит зависимость развития деформаций расширения НЦ от суммарного содержания и процентного соотношения Al_2O_3 и SO_3 (A/S) (таблица 1).

Таблица 1

Значения A/S согласно [1]

РАСШИРЯЮЩАЯСЯ ДОБАВКА	НАПРЯГАЮЩИЙ ЦЕМЕНТ
$1 \leq Al_2O_3/SO_3 \leq 1,5$	$1,5 \leq Al_2O_3/SO_3 \leq 2,0$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ

Для определения влияния процентного соотношения Al_2O_3 и SO_3 (A/S) и пуццолановой активности расширяющихся добавок сульфоалюминатного типа различного состава на величину собственных деформаций цементной системы был проведен ряд экспериментальных исследований.

Исследуемые составы напрягающих цементов с указанием процентного соотношения всех компонентов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Исследуемые составы

№ опытного состава	РД, %				ПЦ, %	Al_2O_3/SO_3 (РД)	Пуццолановая активность РД
	ГЦ, %	Г, %	МК, %	И, %			
1	5	5	–	–	90	1:0,95	780
2	3	5	2	–	90	1:094	720
3	3	8	–	2,7	86,3	1:2,5	710

ГЦ – глиноземистый цемент, Г – гипс природный, МК – метакраолин, И – известь

В данных исследованиях в качестве основных высокоглиноземистых компонентов, содержащих в своем составе от 40 до 50 % оксида алюминия, были рассмотрены глиноземистый цемент (состав 1–3) и метакраолин (состав 2). В качестве сульфатного компонента всех составов использовали двуводный гипс (гипсовый камень) как наиболее стабильный сульфатсодержащий компонент.

Для определения величин собственных деформаций исследуемых составов были использованы методы и оборудование, подробно описанные в СТБ 1335 [7]. Измерение связанных деформаций расширяющихся систем проводили на образцах-балочках размерами 31,5×31,5×95 мм в динамометрических кольцах, а свободных (линейных) деформаций – на образцах-балочках размерами 40×40×160 мм согласно [7].

На рис. 2 представлены зависимости изменения собственных (свободных и связанных) деформаций исследуемых составов во времени, на рисунке 3 – значения пуццолановой активности для расширяющихся добавок исследуемых составов.

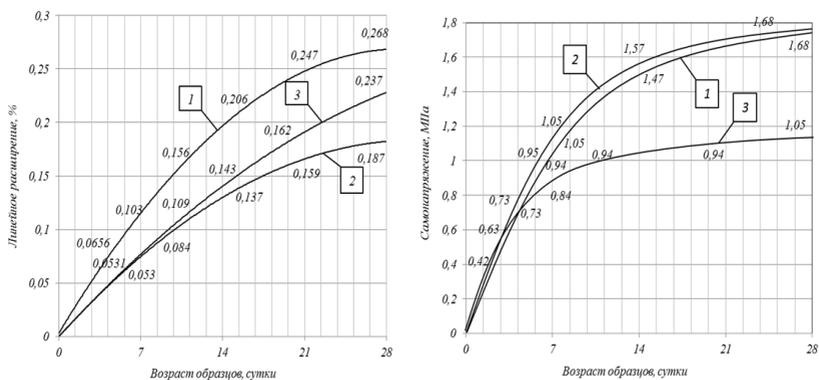


Рисунок 2. Зависимость изменения собственных деформаций исследуемых составов во времени

Анализируя полученные данные, стоит отметить, что составы 1 и 2 показывают идентичные значения самонапряжения (1,68 МПа к 28 суткам), также схожа кинетика развития деформаций расширения. У этих составов соотношение алюминатов к сульфатам находится в пределах Al_2O_3/SO_3 1:0,94...0,95, а значения пуццолановой активности находятся в пределах 720...780. Для состава 3 при схожей пуццолановой активности 710, но при изменении соотношения Al_2O_3/SO_3 1:2,5 значение самонапряжения падает до 1,05 МПа, что в соответствии с СТБ 1335 [7] соответствует марке по самонапряжению НЦ-1.

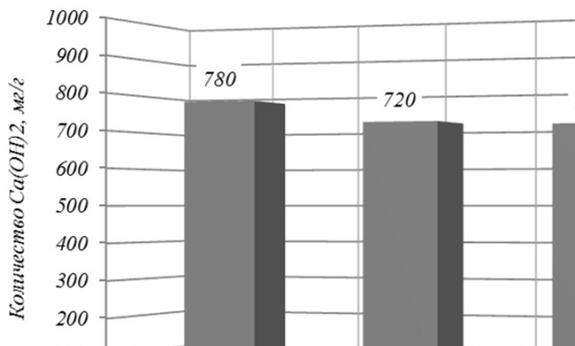


Рисунок 3. Активность минеральных добавок по поглощению $Ca(OH)_2$ из известкового раствора согласно [3]

Введение расширяющихся добавок в количестве 10–12 % по массе вяжущего позволяет получать составы низкой и средней энергоактивности, ориентированные в основном на компенсацию усадочных деформаций (см. рис. 2). Для таких составов в указанных дозировках соотношение алюминатов к сульфатам не играет главенствующей роли. Так, составы с повышенным содержанием алюминатов (1, 2) и сульфатов (3) показали схожую кинетику развития деформаций расширения. Влияние соотношения A/S становится критичным при использовании энергоактивных составов.

Все исследуемые добавки показывают пуццолановую активность в пределах от 700 до 800 (см. рис. 3). При этом и характеристики расширения исследуемых составов также варьируются незначительно и позволяют отнести такие композиции к группе низкоактивных составов, позволяющих компенсировать усадку.

ВЫВОДЫ

1. Для получения напрягающих цементов низкой активности на основе механической смеси портландцемента и добавки сульфоалюминатного типа в качестве одного из критериев эффективности можно использовать пуццолановую активность вводимой добавки. Диапазон значений пуццолановой активности от 700 до 800 при количестве вводимой добавки до 10 % позволяет получать НЦ-1 по СТБ 1335.

2. В диапазоне значений пуццолановой активности от 700 до 800 варьирование соотношения Al_2O_3/SO_3 от 1:2,5 до 1:0,94...0,95 позволяет получать НЦ с более высокими показателями самонапряжения (рост от 1,05 МПа до 1,68 МПа соответственно).

3. Экспресс-метод Чапеля позволит в течение 1 сут определить пуццолановую активность и, как следствие, возможность применения расширяющейся добавки в качестве модификатора для компенсации усадки, не дожидаясь окончания стандартных 28-суточных испытаний, что является особенно актуальным в случае ускоренных темпов строительства.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Михайлов, В. В. Расширяющийся и напрягающий цементы и самонапряженные железобетонные конструкции / В. В. Михайлов, С. Л. Литвер. – М.: Стройиздат, 1974. – 312 с.
2. Damidot, D. Thermodynamic Investigation of the CaO–Al₂O₃–CaSO₄–K₂O–H₂O System at 25 °C / D. Damidot, F. P. Glasser // Cement and Concrete Research. – 1993. – No. 23(5). – pp. 1195–1204.
3. D’Ans J. Das System CaO–Al₂O₃–H₂O bei 20°C und das Erhärten der Tonerdezemente / J. D’Ans, H. Eick // Zement – Kalk – Gips. – 1953. – 6 s.
4. Bollmann, K. Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen. DISS. zur Erlangung des akademischen Grades Dokt.–Ing. / 31. Mai 2000.
5. Павлова, И. П. Исследование влияния расширяющихся сульфоферритных и сульфоалюминатных добавок на прочностные показатели и собственные деформации цементных систем / И. П. Павлова, Т. В. Каленюк, К. Ю. Беломесова // Весн. БрГТУ. Сер. Строительство и архитектура. – 2016. – № 1. – С. 123–127.
6. NF P 18-513 – Metakaolin. Pozzolanic addition for concrete. Definitions, specifications and conformity criteria. – Association Française de Normalisation, La Plaine Saint-Denis, 2010. (in French).
7. Цемент напрягающий. Технические условия : СТБ 1335-2002. – Введ.: 01.01.03. – Минск: Минстройархитектуры, 2002. – 11 с.

REFERENCES

1. Michailov V. V., Litver S. L. *Rasshiryayushchiysya i napriagayushchiy tsementy i samonapriazgennye zhelezobetonnye konstruktzii* [Expansive and self-stressed cements and ferroconcrete structures]. Moscow: Stroyizdat, 1974. 312 p. (rus)

2. Damidot D., Glasser F. P. (1993). Thermodynamic Investigation of the CaO–Al₂O₃–CaSO₄–K₂O–H₂O System at 25 °C. *Cement and Concrete Research* 1993. No.23 (5). pp. 1195–1204.
3. D'Ans J., Eick H. (1953). Das System CaO–Al₂O₃–H₂O bei 20°C und das Erhärten der Tonerdezemente. *Zement – Kalk – Gips*. 1953. 6 s. (de)
4. Bollmann K. Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen. *DISS. zur Erlangung des akademischen Grades Dokt.-Ing.* 31. Mai 2000. (de)
5. Pavlova I. P., Kalenyuk T. V., Belomesova K. Yu. *Vestnik of Brest State Technical University. Civil Engineering and Architecture*. 2016. No.1. pp. 123–127. (rus)
6. NF P 18-513. *Metakaolin. Pozzolan addition for concrete. Definitions, specifications and conformity criteria*. Association Française de Normalisation, La Plaine Saint-Denis, 2010.
7. *Tsement napryagayushchiy. Tekhnicheskie usloviya* [Self-stressing cement. Technical conditions] : STB 1335-2002. Introduced: 01.01.03. Minsk: Minstroyarkhitektury, 2002. 11 p. (rus)

Статья поступила: 29.10.2020

Received: 29.10.2020