

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СУЛЬФОФЕРРИТНЫХ ЦЕМЕНТОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Зорин Д.А., Хомутаев А.В.

В настоящее время многоэтажному строительству уделяется все большее внимание во всем мире. В строящихся крупных городах остается все меньше места и одним из решений является высотное строительство. Однако, для многоэтажных зданий предъявляют специальные требования, такие как прочность, термоизоляция, нагрузка от давления ветра и другие. Когда бетон подвергается действию длительных нагрузок ветром или механическим нагрузкам, он подвергается истиранию. Устойчивость к этому процессу зависит от характеристик материалов, из которых изготовлены бетонные и отделочные швы. Исследования по повышению ударпрочности и износостойкости цементного камня на основе сульфферрита кальция с точки зрения формирования структуры цементного камня будут способствовать разработке прочных материалов для применения в высотном строительстве.

Ключевые слова: расширяющиеся цементы, безусадочные цементы, сульфферрит кальция

Введение

Обеспечение постоянной прочности сооружения – главная цель инженера, поэтому строительство высотного сооружения ведется с учетом ветровых нагрузок и их влияния на прочность зданий, шума ветра, теплоизоляции и в том числе на материалы, используемые для этого строительства.

Ветровая нагрузка для высотных строений считается наиболее важной из временных нагрузок. Это обусловлено тем, что применение в многоэтажном строительстве стальных и железобетонных конструкций с облегченной арматурой и наполнителями привело к уменьшению веса постройки и сняло ограничение на высоту сооружений. Применение новых материалов и способов строительства привело к значительному снижению жесткости сооружения и в настоящее время ветровые нагрузки стали иметь важное значение при строительстве [1].

Ветровые нагрузки предполагают не только воздействие сильных ветров, но и учитывают передвижение воздушных масс с различной влажностью и температурой, переносящих большое количество твердых частиц. Поэтому выбор строительного материала для возведения высотных зданий ограничивается не только технологическими особенностями, но и способностью сопротивляться химическим и физическим факторам воздействия [2].

Эрозия или выветривание, вызывается ветром, водой, обледенением и сопровождается сносом материала с поверхности бетона и оголением заполнителя. Так как бетон хрупкий материал, кромки на швах и стыках надламываются в результате ударного воздействия. Когда бетон подвергается постоянным нагрузкам твердых частиц или механических нагрузок происходит его истирание, сопротивление этому процессу зависит от характеристик материалов из которых состоит бетон или затирочные швы.

В конструкциях, подвергающихся атмосферному влиянию, углекислота вызывает формирование карбоната кальция, в гидравлических сооружениях под его воздействием в составе воды наблюдается выщелачивание, ему подвержены в основном вяжущие материалы [3].

К физическим разрушающим факторам бетона относится его усадка, как пластическая, так и гигрометрическая, приводящие к появлению микротрещин, трещин или провалам. Особенно это касается материалов, используемых для заделки стыков и швов. В настоящее время имеется опыт использования расширяющихся добавок для заделки

швов при строительстве метрополитена, где такие материалы, используются для зачеканки стыков и изготовления тюбингов [4,5].

Проблемам коррозионного повреждения бетонов уделяется большое внимание. Исследователи ищут возможности повышения стойкости цементных композиций с применением как различных видов вяжущих материалов, так и с введением в их состав коррозионно-устойчивых заполнителей и наполнителей [6]. Имеются исследования по коррозионной стойкости цементного камня с добавками сульфатированных клинкеров [7]. Поэтому исследования по повышению стойкости цементного камня на основе сульфферритов кальция к ударному воздействию и истиранию с точки зрения формирования структуры цементного камня будут полезны при разработке долговечных материалов, применимых для высотного строительства.

Цементы на основе сульфферритов кальция могут не только компенсировать усадку, но и вызывать расширение системы. Кроме того, эти цементы обладают высокими прочностными показателями [8,9].

Целью данного исследования являлось получение вяжущего материала на основе сульфферрита кальция, обладающего безусадочными свойствами и устойчивого к истиранию и ударным воздействиям.

Материалы и методы исследования

Для получения вяжущего материала в работе использовался сульфферритный клинкер (СФК) и портландцементный клинкер (ПЦ). Химический анализ клинкеров приведены в таблице 1. Минералогический состав цемента представлен в таблице 2.

Вяжущий материал получали путем замены части портландцементного клинкера порошком сульфферритного клинкера. Портландцементный клинкер был размолот до удельных поверхностей по Блейну 2700 см²/г и 3500 см²/г. Отдельно размалывали двухводный гипс до удельной поверхности 3500 см²/г. Порошок сульфферритного клинкера был размолот до фракций >80мкм, 63-80, 45-63, 28-45 и менее 28 мкм. Смеси готовились смешением компонентов в соотношении ПЦ-клинкер – 80%, РД (определенной фракции) – 10% и гипс – 10%. Готовые цементы затворялись водой при В/Ц = 0,4, из цементного теста формовали образцы, которые твердели в нормальных условиях в течение 1,3,7, 14 и 28 суток, а затем испытывались на прочность и расширение, образцы также подвергались физико-химическому анализу.

Таблица 1- Химический состав портландцемента и сульфферритного клинкера

№ п.п.	Наименование	Содержание оксидов, масс.%							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ппп
1	Клинкер Подольского завода	20,10	4,56	8,72	62,75	1,99	0,57	1,58	0,92
2	Сульфферритный клинкер	12,23	3,09	23,79	51,83	1,92	5,19	1,18	0,11

Таблица 2 - Минералогический состав цементов

	Алит	Белит	Трехкальцевый алюминат	Четырехкальцевый алюмоферрит	Сульфферрит кальция
Портландцемент	67	8	5	13	-
СФК	-	25	-	-	75

Испытания на прочность проводились согласно ГОСТ 30744-2001. Испытания на истираемость проводилось по ГОСТ 13087-81. Формирование структуры цементного камня вяжущего материала изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопией (SEM).

Изучалось влияния дисперсности расширяющегося компонента, на морфологию образующегося железистого этtringита и на свойства вяжущего материала. Во избежание влияния дисперсности гипса образцы затворялись насыщенным гипсовым раствором, после чего твердели 6,12 и 24 часа, а также 3,7,14 и 28 суток, и исследовались различными физико-химическими методами. Параллельно проводились исследования в микропрепаратах на оптическом микроскопе и рентгенофазовый анализ.

Влияния дисперсности расширяющегося компонента на морфологию железистого этtringита

Изучение влияния дисперсности расширяющегося компонента, на морфологию образующегося этtringита проводили с использованием минералов сульфатированных клинкеров $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$. Для этого он был размолот до фракций >80мкм, 63-80, 45-63, 28-45 и менее 28 мкм. Во избежание влияния дисперсности гипса образцы затворялись насыщенным гипсовым раствором, после чего твердели 6,12 и 24 часа, а также 3,7,14 и 28 суток, и исследовались различными физико-химическими методами.

Результаты исследований показали, что чем меньше исходные гидратирующиеся зерна минерала $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$, тем быстрее он гидратируется, о чем свидетельствует рост степени гидратации согласно данным РФА результаты определений представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Характеристика процессов гидратации минерала $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ различных фракций.

Характеристики процессов гидратации	Размер фракций минерала, мкм				
	Менее 28	28-45	45-63	63-80	более 80
Время гидратации, сут.	0,25	0,25	0,5	0,5	1
	0,5	0,5	1	1	3
	1	1	3	3	7
	3	3	-	7	14
	-	-	-	-	28
Степень гидратации по РФА, %	0,25	0,25	0,5	0,5	7,1
	0,5	0,5	1	1	8,3
	1	1	3	3	15,0
	3	3	-	7	20,3
	-	-	-	-	26,8
Количество образовавшегося железистого этtringита, %	14,8	13,5	13,1	11,5	7,7
	25,3	23,9	24,1	12,5	9,2
	28,2	29,5	37,3	32,2	12,9
	36,9	36,1	-	37,7	16,5
	-	-	-	-	30,1

Сульфферрит кальция $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ характеризуется низкой гидратационной активностью, об этом свидетельствует медленное насыщение жидкой фазы ионами кальция и рост водородного показателя среды. Максимального значения $pH = 13,5$ достигается при гидратации фракции менее 28 мкм через 24 часа (рис.1). У этой же фракции в это же время фиксируется большее количество образующихся кристаллов (рис.2).

Исследование процессов гидратации минерала сульфферрита кальция состава $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ в микропрепаратах показало, что гидратация мелких фракций минералов (менее 28 мкм) происходит при

частичном его растворении с кристаллизацией коротких призматических кристаллов железистого этtringита ($l=50-60$ мкм, $d=5-6$ мкм), причем у мелких фракций (28-45 и менее 28 мкм) такие кристаллы начинают формироваться вокруг исходных зерен минерала уже после 24 часов, у фракций 45-63 – в 3-х суточном возрасте, а у крупных фракций (63-80 и >80мкм) только к 14 суткам. Установлено, что более мелкие фракции гидратируются быстрее, а средние и грубые очень медленно из-за его низкой гидратационной активности, и образование призматических кристаллов железистого этtringита наблюдается в возрасте 7-14 суток.

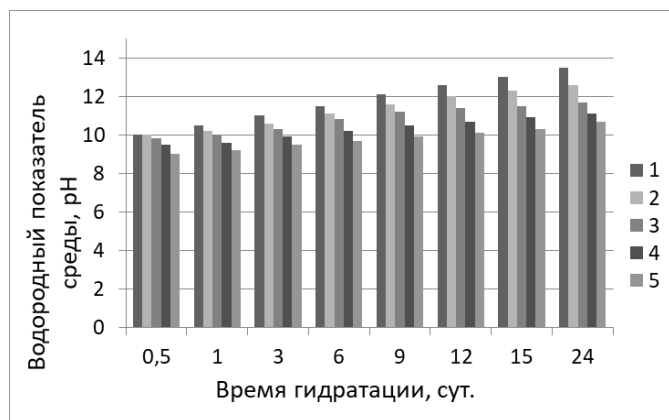


Рисунок 1 - Изменение pH среды при гидратации $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ различных фракций (1 фракции менее < 28 мкм; 2 – 28-45 мкм; 3 – 45-63 мкм; 4 – 63-80 мкм; 5 – >80 мкм)

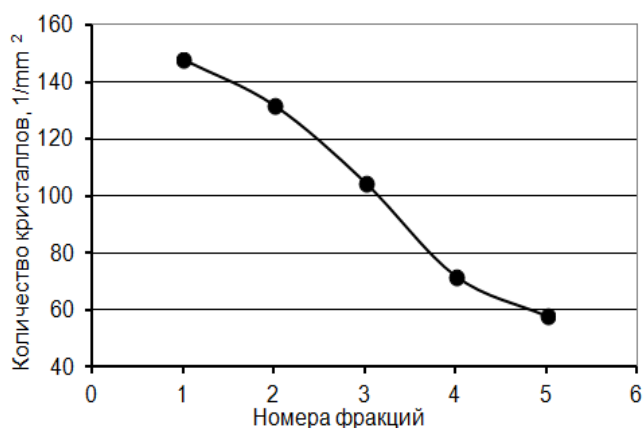


Рис. 2. Первично образованные кристаллы на 1 мм² предметного стекла при гидратации в течение 24 часов $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ различных фракций (номера фракций как на рис. 1)

Поскольку в реальных условиях получение монофракционного состава расширяющей добавки не представляется возможным, то были проведены исследования по влиянию полифракционного состава минерала $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ на морфологию кристаллов образующегося этtringита.

Полифракционные составы минералов готовились смешением мелких и грубых фракций в соотношении 1:1. Для минерала $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ были выбраны фракции менее 28 мкм и фракция 28 – 45 мкм, так как эти фракции наиболее интенсивно гидратируются в первые 24 часа. Такой выбор фракций обусловлен тем, что мелкие фракции при гидратации в первые часы очень быстро насыщают жидкую фазу, что способствует образованию большого количества центров кристаллизации, а грубые фракции постепенно насыщают жидкую фазу, и ионы из неё должны идти на формирование кристаллов.

Полученные данные показали, что количество железистого этtringита в первые часы и сутки гидратации несколько ниже, чем в мелких фракциях, но выше чем в крупных фракциях, если сравнивать его с

количеством, образованном в монофракционных составах.

Изучение гидратации полифракционных составов минерала $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ показало, что мелкие фракции обеспечивают образование центров кристаллизации, а частицы менее 45 мкм при постоянном взаимодействии с жидкой фазой обуславливают постепенный рост кристаллов.

Проведенные исследования позволяют заключить, что для расширяющих добавок на основе сульфогеррита кальция предпочтителен полифракционный состав, сочетающий в себе только мелкие фракции (<28 мкм и 28-45 мкм).

Влияния дисперсности расширяющегося компонента на формирование структуры цементного камня.

Структура цементного камня зависит главным образом от количества гидратов и пористости и заметно изменяется от состава и степени закристаллизованности кристаллогидратов, которая в свою очередь зависит от таких факторов как наличие примесей в минералах, условий твердения, а также от дисперсности твердеющей системы [10,11].

Для изучения влияния дисперсности расширяющегося компонента на формирование структуры цементного камня были приготовлены смеси портландцемента с расширяющимся компонентом сульфогеррит кальция различных фракций (фракция менее 28 мкм, 28-45, 45-63, 63-80 и более 80 мкм).

Портландцементный клинкер был смолот до удельных поверхностей по Блейну 2700 и 3500 см²/г. Отдельно размалывали двухводный гипс до удельной поверхности 3500 см²/г. Смеси готовились смешением компонентов в соотношении ПЦ-клинкер – 80%, РД (определенной фракции) – 10% и гипс – 10%. Готовые цементы затворялись водой при В/Ц = 0,4, из цементного теста формовали образцы, которые твердели в нормальных условиях в течение 1,3,7, 14 и 28 суток, а затем испытывались на прочность и расширение. Полученные результаты представлены в таблице 4 и на рисунке 3.

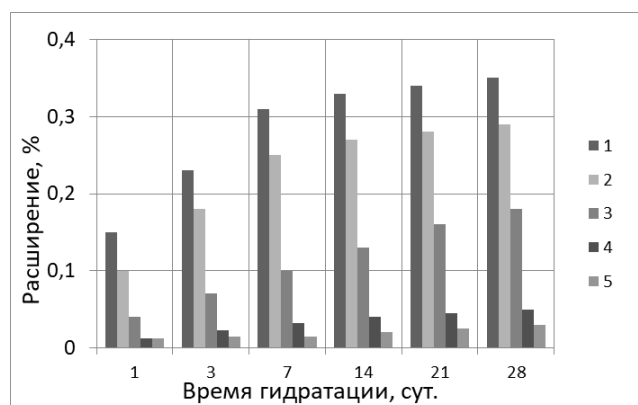


Рисунок 3 - Линейное расширение образцов ПЦ-СФК-Г. (номера фракций как на рис. 1)

Наибольшее расширение наблюдается у образцов содержащие мелкие фракции минералов СФК, так как их гидратация протекает более интенсивно, чем у минералов крупных фракций. Зависимости расширения у цементов на основе ОРС с различной удельной

поверхностью (2700 и 3500 см²/г) примерно одинаковы (рис.3). При этом формируется менее пористая структура камня, которая обуславливает высокую прочность образцов, а при ограничении расширения и самонапряжения камня, причем наилучшие результаты

получаются в сочетании с портландцементным клинкером размолотым до удельной поверхности $S_{уд} = 3500$ см²/г. (табл.4).

Таблица 4 Прочностные и деформационные характеристики модельных смесей с расширяющимися добавками различных фракций.

Фракция расширяющейся добавки, мкм	Смесь с ПЩкл $S_{уд} = 2700$ см ² /г				Смесь с ПЩкл $S_{уд} = 3500$ см ² /г			
	Прочность, МПа		Самонапряжение, МПа		Прочность, МПа		Самонапряжение, МПа	
	1 сут	28 сут	1 сут	28 сут	1 сут	28 сут	1 сут	28 сут
<28	15	58	0,48	1,5	18	61	0,6	1,8
28-45	14,8	56	0,44	1,3	17	59	0,55	1,6
45-63	14,2	53	0,41	1,12	15	57	0,5	1,5
63-80	12,5	51	0,32	0,96	13	54	0,4	1,3
>80	10,6	44	0,08	0,9	11	48	0,1	1,2

Проведенные исследования показывают, что тонкость помола и грансостав цемента оказывает большое влияние на формирование структуры цементного камня. При этом имеет значение дисперсность как портландцементной составляющей, так и расширяющегося компонента.

Увеличение тонкости помола портландцемента при постоянной фракции расширяющегося компонента сопровождается повышением прочности цемента. Причем эффект расширения зависит как от тонкости расширяющегося компонента, так и от вида компонента.

Для расширяющегося компонента на основе сульфогеррита кальция наибольший эффект расширения достигается, когда он находится в составе цемента в мелких фракциях (<28 мкм и 28-45 мкм). Скорость их гидратации возрастает как за счет увеличения реагирующей поверхности частиц, так и их активности. Более высокая гидратационная активность мелких частиц обеспечивает ускорение формирования безусадочной структуры цементного камня, а быстрая гидратация тонкомолотой портландцементной

составляющей обеспечивает уплотнение структуры и повышение прочности цементного камня.

Таким образом, можно заключить, что для получения расширяющихся цементов на основе добавок сульфогеррита кальция необходимо стремиться к тому, чтобы эти минералы содержались в тонких фракциях. Для получения плотного прочного цементного камня портландцементная составляющая должна быть размолота до удельной поверхности не менее 3000 см²/г.

Стойкость цементного камня на основе сульфогерритов кальция к истиранию

В предыдущих исследованиях показана возможность получения вяжущего материала на основе сульфогеррита кальция, обладающего безусадочными свойствами. Такой цемент при твердении образует прочный и плотный цементный камень и может обеспечить устойчивость к истиранию при использовании его для заделки стыков и швов. Для подтверждения этого предположения были проведены исследования образцов из цементов, содержащих сульфогерриты кальция. Полученные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Истираемость исследованных образцов из цементов, содержащих сульфогерриты кальция

Предельные расходы цемента, кг/м ³	400	425	450
величина водоцементного отношения, В/Ц	0.45	0.42	0.40
Предельные потери массы (в кг на 1 м ² площади истирания за 1 час) водонасыщенных образцов (Ипред)	0.55	0.48	0.30

Результаты показывают, что образцы из цементов, содержащих сульфогерриты кальция характеризуются устойчивостью к истираемости, поэтому могут быть рекомендованы для использования в конструкциях, подвергающихся повышенным физическим воздействиям.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующее заключение:

1. У минерала $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ любой фракции всегда образуются призматические кристаллы железистого этрингита. От дисперсности минерала

зависит только гидратационная активность. Более мелкие фракции гидратируются быстрее, а средние и грубые очень медленно из-за его низкой гидратационной активности, и образование призматических кристаллов железистого этрингита наблюдается в возрасте 7-14 суток.

2. При гидратации полифракционных составов минерала $2CaOFe_2O_3 \cdot 0.8CaSO_4$ мелкие фракции менее 28 мкм обеспечивают образование центров кристаллизации, а частицы размером от 28 до 45 мкм при постоянном взаимодействии с жидкой фазой обуславливают постепенный рост кристаллов.

3. Для получения расширяющих добавок на основе сульфогеррита кальция предпочтителен полифракционный состав, сочетающий в себе только мелкие фракции (<28 мкм и 28-45 мкм).

4. Формирование структуры цементного камня с тонкоразмолотым портландцементным клинкером и тонкой фракцией сульфогеррита кальция обусловлено образованием призматических кристаллов железистого

этрингита и мелкокристаллической и гелеобразной массой гидросиликатов кальция.

5. Вяжущие материалы на основе сульфогерритов кальция обладающие высокими прочностями и способными расширяться, а также образующими цементный камень стойкий к истиранию могут использоваться при высотном строительстве в качестве материала для заделки стыков и швов.

Литература:

1. Повзун А.О., Бузун Н.И., Зимин С.С. Ветровая нагрузка на здания и сооружения // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2015. № 3 (30). С. 70-80.
2. Самченко С.В.. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе: Монография, 2004, 120 с.
3. Samchenko S.V., Kouznetsova T.V. Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation // Cement, Wapno, Beton. 2014. Т. 2014. № 5. P. 317-322
4. Кузнецова Т.В., Френкель Д.Я., Кривобородов Ю.Р. Модифицирование портландцемента для устранения усадки бетона / Цемент и его применение, 2007, № 4. – с.14-15
5. T.V. Kouznetsova, D.J. Frenkel, Y.R. Krivoborodov The use shrinkage-compensating cements in metro building / 12th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC). Montreal, Canada, 2007, pst. 5.07
6. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Гамалий Е.А. Бетоны высокой сульфатостойкости // Цемент и его применение. 2011. № 4. С. 127-131
7. S.V. Samchenko, O.V. Zemskova, D.A. Zorin Corrosion resistance of sulfated cements in carbonate and in carbonate-sulfate mediums / MATEC Web of Conferences 106, 03014 (2017) DOI:10.1051/mateconf/201710603014 SPbWOSCE-2016.
8. Борисов И.Н., Мандрикова О.С. Синтез сульфогерритного клинкера для производства безусадочных и расширяющихся цементов // Современные проблемы науки и образования [Электронный ресурс]— 2012. — №2.
9. Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров // Аналитический обзор ВНИИЭСМ. Цементная промышленность. — М., 1991.
10. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. Монография – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>
11. Samchenko S.V., Zorin D.A. Influence of fineness of expansive components of cement properties // Cement-Wapno-Beton, vol. XIII/LXXV, № 5, 2008. - P. 254-257.

References:

1. Povzun A.O., Buzun N.I., Zimin S.S. Vetrovaya nagruzka na zdaniya i sooruzheniya//Stroitel'stvo unikal'nyh zdaniy i sooruzhenij. 2015. № 3 (30). S. 70-80.
2. Samchenko S.V. Monograph. Sul'fatirovannye alyumoferrity kal'tsiya i tsementy na ikh osnove, 2004, 120c.
3. Samchenko S.V., Kouznetsova T.V. Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation // Cement, Wapno, Beton. 2014. Т. 2014. № 5. P. 317-322
4. Kuznetsova T.V., Frenkel' D.Ya., Krivoborodov Yu.R. Modifitsirovanie portlandtsementa dlya ustraneniya usadki betona./ Tsement i ego primeneniye, 2007, № 4. – с.14-15
5. T.V.Kouznetsova, D.J.Frenkel, Y.R.Krivoborodov The use shrinkage-compensating cements in metro building / 12th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC). Montreal, Canada, 2007, pst. 5.07
6. Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Gamaliy E.A. Betony vysokoy sulfatostoykosti // Tsement i ego primeneniye. 2011. № 4. С. 127-131.
7. S.V. Samchenko, O.V. Zemskova, D.A. Zorin Corrosion resistance of sulfated cements in carbonate and in carbonate-sulfate mediums // MATEC Web of Conferences 106, 03014 (2017).
8. Borisov I.N., Mandrikova O.S., Sintez sul'foferritnogo klinkera dlja proizvodstva bezusadochnyh i rasshirjajushihhsja cementov. Sovremennye problemy nauki i obrazovanija, 2, 269 (2012).
9. Krivoborodov Yu. R., Samchenko S. V. Fiziko-khimicheskie svoystva sul'fatirovannykh klinkerov // Analiticheskiy obzor VNIIESM. Tsementnaya promyshlennost'. Moscow., 1991.
10. Samchenko S.V. Monograph. Formirovanie i genezis struktury tsementnogo kamnya. Moscow, 2016.
11. Samchenko S.V., Zorin D.A. Influence of fineness of expansive components of cement properties // Cement-Wapno-Beton, vol. XIII/LXXV, № 5, 2008. - P. 254-257.

Зорин Дмитрий Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)

E-mail: dim-z@yandex.ru

Хамутаев Арби Вахаевич – инженер, инженер по качеству компании ООО "Краун",

E-mail: arbi.hamutaev@yandex.ru