

УДК 691.335: 666.952

Халиуллин М.И. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: khaliullin@kgasu.ru

Нуриев М.И. – аспирант

E-mail: omar151vb@ya.ru

Рахимов Р.З. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Гайфуллин А.Р. – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: gaifi@list.ru

Князева Н.С. – студент

E-mail: kniazewa.natascha@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Гипсоцементнопуццолановые вяжущие с применением молотой термоактивированной глины и пластифицирующих добавок

Аннотация

Для разработки составов водостойких гипсоцементнопуццолановых вяжущих низкой водопотребности с повышенной прочностью исследовано влияние различных видов современных пластифицирующих добавок на основные физико-механические свойства вяжущего, особенностью которого являлось применение в качестве пуццоланового компонента молотой термоактивированной глины. Полученные зависимости позволили выявить оптимальные количества пластифицирующих добавок, обеспечивающие наиболее эффективное снижение водопотребности гипсоцементнопуццоланового вяжущего с увеличением плотности образующегося искусственного камня, повышением прочности и коэффициента размягчения до группы водостойких вяжущих. Происходит увеличение эффективности пластифицирующих добавок в составе гипсоцементнопуццолановых вяжущих в ряду С-3 – Melment F10 – Melflux PP 100 F – Melflux 2651 F.

Ключевые слова: пластифицирующие добавки, гипсоцементнопуццолановое вяжущее, термоактивированная глина, водостойкость, электростатический эффект, стерический эффект.

Введение

Опыт применения пуццолановых добавок для получения водостойких вяжущих композиций на основе извести и гипса известен еще со времен Древнего Египта и Рима [1, 2].

Исследования, выполнявшиеся под руководством А.В. Волженского, а также другими отечественными и зарубежными научными школами, позволили получить гипсоцементнопуццолановые, гипсоизвестковопуццолановые, гипсошлакопуццолановые и композиционные гипсовые вяжущие повышенной прочности и водостойкости, а также водостойкие [2-5].

В настоящее время актуальной проблемой является поиск эффективных и доступных пуццолановых добавок для получения экономичных вяжущих композиций. В частности, в ряде стран активно проводятся исследования на предмет применения в качестве таких добавок термоактивированных глин различного минерального состава [6-8].

Одним из технологических приемов, обеспечивающих повышение плотности, прочности и водостойкости искусственного камня, получаемого при твердении вяжущих веществ, является применение пластифицирующих добавок [9].

Постоянное появление новых видов пластифицирующих добавок требует проведения новых исследований по оценке их влияния на свойства гипсовых композиций для разработок более эффективных водостойких и высокопрочных композиционных гипсовых вяжущих.

В настоящей работе исследовано влияние различных видов пластифицирующих добавок на основные физико-механические свойства гипсоцементнопуццолановых вяжущих (ГЦПВ) с применением в качестве пуццоланового компонента молотой термоактивированной глины для разработки составов водостойких ГЦПВ низкой водопотребности с повышенной прочностью.

Методы и материалы

Для приготовления ГЦПВ применялись следующие компоненты:

- строительный гипс Г-5БП по ГОСТ 125 производства завода «Волма-Волгоград», содержание которого в составе ГЦПВ составляло 64 % по массе;
- портландцемент ПЦ 500-Д0-Н по ГОСТ 10178 производства ОАО «Мордовцемент», содержание которого в составе ГЦПВ составляло 35 % по массе;
- термоактивированная глина Сарай-Чекурчинского месторождения в качестве пуццоланового компонента, полученная обжигом исходной глины при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов с последующим помолотом до удельной поверхности $250\text{ м}^2/\text{кг}$, содержание которой в составе ГЦПВ составляло 11 % по массе.

Содержание компонентов в составе ГЦПВ определялось в соответствии с ранее проведенными исследованиями.

Химический состав портландцемента и минералогический состав клинкера портландцемента по данным производителя представлены, соответственно, в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав портландцемента (содержание в %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl ⁻	CaSO ₄	R ₂ O	п.п.п.
20,84	4,98	3,99	63,67	1,19	2,84	0,005	5,40	0,85	0,90

Таблица 2

Минералогический состав клинкера портландцемента (содержание в %)

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
61,56	16,07	6,20	12,68

Химический состав глины Сарай-Чекурчинского месторождения, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «ARL OPTIM'X», и минералогический состав глины, определенный по данным рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра «D8 Advance» фирмы «Bruker», представлены, соответственно, в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Химический состав глины Сарай-Чекурчинского месторождения (содержание в %)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ /S	ппп
68,52	0,86	13,42	6,18	0,10	1,33	1,66	1,20	1,82	0,09	<0,05	4,62

Таблица 4

Минералогический состав глины Сарай-Чекурчинского месторождения (содержание в %)

Кварц	Слюда	Ортоклаз	Плагиоклаз	Смешанно-слоистый глинистый минерал*	Хлорид
28	10	7	8	40	4

* смешанно-слоистый минерал содержит до 40 % неразбухающих слоев.

В табл. 5 приведен гранулометрический состав глины Сарай-Чекурчинского месторождения.

Таблица 5

Гранулометрический состав глины Сарай-Чекурчинского месторождения (содержание в % фракций)

<0,005 мм (глинистая)	0,005-0,05 мм (пылеватая)	0,05-1,0 мм (песчаная)
49,5	37,1	13,4

На рис. 1 приведены термограммы глины Сарай-Чекурчинского месторождения по данным дифференциально-термического анализа, выполненного с использованием дериватографа «Q-1500D» системы «Паулик-Паулик-Эрдей».

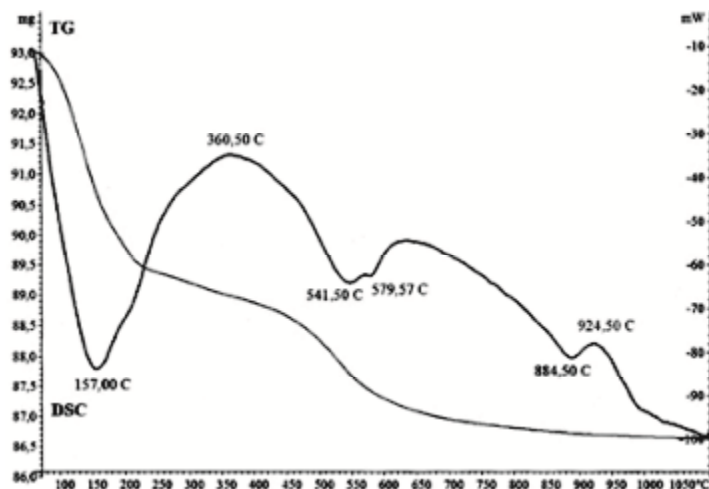


Рис. 1. Термограммы глины Сарай-Чекурчинского месторождения

На основании анализа представленных термограмм установлены следующие показатели процесса дегидратации глины Сарай-Чекурчинского месторождения. Первый эндозффект, возникающий в результате удаления из глины химически не связанной воды, наблюдается в температурном интервале 30-250 °C и характеризуется температурным пиком при 157 °C, потерей массы – 3,8 %; второй эндозффект, связанный преимущественно с потерей глиной основного объема гидроксильной воды, наблюдается в температурном интервале 420-630 °C и характеризуется температурными пиками при 541,5 °C, потерей массы – 1,6 %; третий эндозффект, связанный преимущественно с окончательной потерей гидроксильной воды, наблюдается в температурном интервале 800-920 °C, характеризуется температурным пиком при 884,5 °C, потерей массы – 0,75 %; общая потеря массы в процессе дегидратации глины составляет 6,78 %.

Для снижения водопотребности, повышения прочности и водостойкости в ГЦПВ в процессе смешения компонентов вводились порошкообразные пластифицирующие добавки, представленные в табл. 6.

Таблица 6

Характеристики пластифицирующих добавок

Наименование добавки	Характеристика добавки	Производитель добавки
С-3	суперпластификатор на нафталинформальдегидной основе	ЗАО «Владимирский ЖБК» по ТУ 5745-004-43184789-05
Melment F10	суперпластификатор на меламинаформальдегидной основе	«BASF Constraction Polymers» (Германия)
Melflux PP 100 F	гиперпластификатор на основе модифицированного полиэтиленгликоля	
Melflux 2651 F	гиперпластификатор на поликарбоксилатной основе	

Испытания ГЦПВ проводились по ТУ 21-31-62-89. Образцы для определения прочности и коэффициента размягчения выдерживались 28 суток в камере нормального твердения, после чего высушивались при температуре 55 °C до достижения постоянной массы. Определение коэффициента размягчения осуществлялось по ТУ 21-0284757.

Результаты и обсуждение результатов

На рис. 2-6 представлены результаты исследований влияния рассмотренных пластифицирующих добавок на основные физико-механические свойства ГЦПВ с применением молотой термоактивированной глины в качестве пуццоланового компонента.

Анализ результатов исследований показывает, что введение всех рассмотренных пластифицирующих добавок в количестве до 0,5-0,75 % по массе обеспечивает существенное снижение нормальной плотности ГЦПВ с повышением плотности, прочности, водостойкости и снижением водопоглощения образцов на основе ГЦПВ. Увеличение количества пластифицирующих добавок с 0,75 до 1 % вызывает менее значительные изменения показателей рассматриваемых физико-механических свойств.

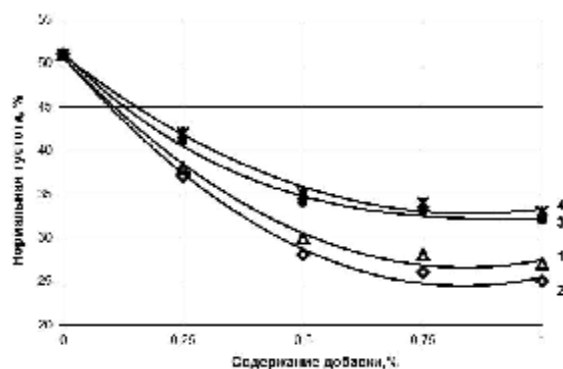


Рис. 2. Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на нормальную плотность ГЦПВ: 1 – Melflux PP 100 F; 2 – Melflux 2651 F; 3 – Melment F10; 4 – C-3

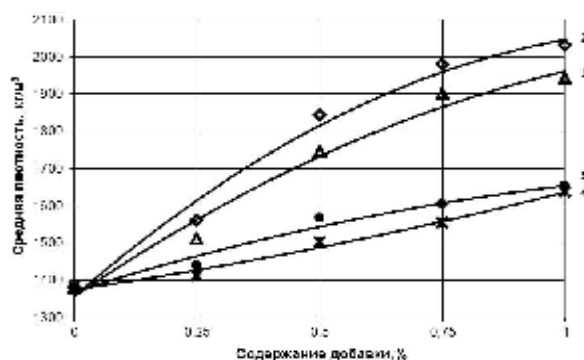


Рис. 3. Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на среднюю плотность искусственного камня на основе ГЦПВ: 1 – Melflux PP 100 F; 2 – Melflux 2651 F; 3 – Melment F10; 4 – C-3

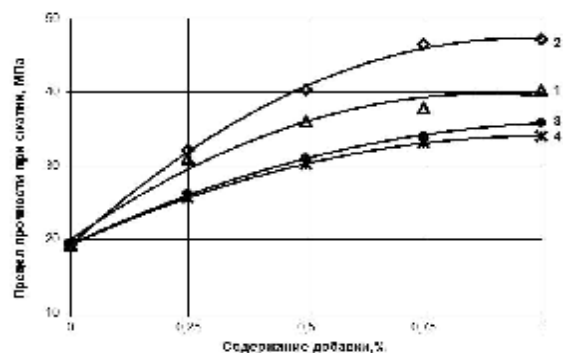


Рис. 4. Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на прочность при сжатии искусственного камня на основе ГЦПВ: 1 – Melflux PP 100 F; 2 – Melflux 2651 F; 3 – Melment F10; 4 – C-3

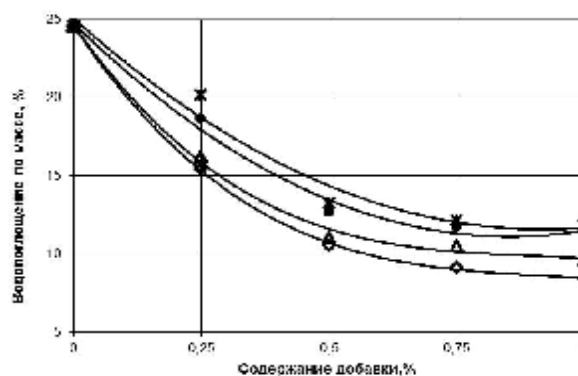


Рис. 5. Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на водопоглощение искусственного камня на основе ГЦПВ:
1 – Melflux PP 100 F; 2 – Melflux 2651 F; 3 – Melment F10; 4 – C-3

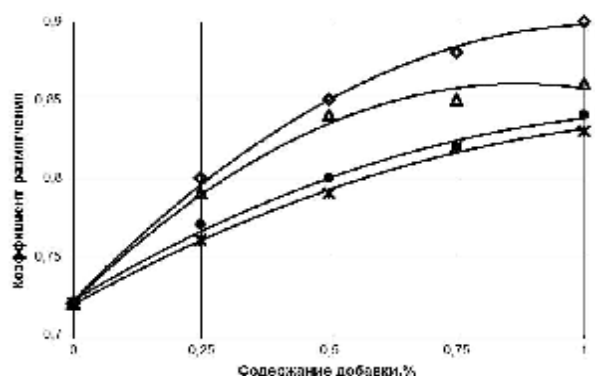


Рис. 6. Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на коэффициент размягчения искусственного камня на основе ГЦПВ:
1 – Melflux PP 100 F; 2 – Melflux 2651 F; 3 – Melment F10; 4 – C-3

Наиболее эффективное повышение физико-механических свойств ГЦПВ достигается при введении добавки Melflux 2651 F, введение которой в оптимальном количестве 0,5-0,75 % по массе по сравнению с контрольными составами без введения добавок позволяет снизить нормальную плотность ГЦПВ, соответственно, на 23-25 %, что способствует образованию искусственного камня с более плотной структурой при повышении плотности образцов 34-44 %, снижении водопоглощения на 14-15,4 %, увеличении прочности при сжатии в 2-2,5 раза, коэффициент размягчения с 0,72 (вяжущие повышенной водостойкости [2]) до 0,85-0,88 (водостойкие вяжущие).

Введении в тех же количествах добавки Melflux PP 100 F по сравнению с контрольными составами без введения добавок позволяет снизить нормальную плотность ГЦПВ, соответственно, на 21-23 % при увеличении прочности при сжатии в 1,88-1,97 раза, коэффициент размягчения до 0,84-0,85.

При введении суперпластификаторов C-3 и Melment F10 в оптимальном количестве 0,5-0,75 % по массе наблюдается сравнимое изменение физико-механических свойств ГЦПВ: нормальная плотность снижается, соответственно, на 16-17 и 17-18 %, прочность при сжатии увеличивается на 57-72 и 62-77 %, коэффициент размягчения с 0,72 до 0,8-0,82.

Добавки гиперпластификаторов Melflux 2651 F и Melflux PP 100 F, отличающиеся наличием боковых гидрофобных цепей, в результате действия как электростатического, так и стерического (пространственного) эффекта, обеспечивают более существенное снижение нормальной плотности и повышение физико-механических свойств ГЦПВ по сравнению с добавками суперпластификаторов C-3 и Melment F10. Более высокая эффективность добавки Melflux 2651 F связана с увеличением стерического эффекта, обеспечиваемым большей длиной ее боковых полиэфирных цепочек по сравнению с Melflux PP 100 F [9].

Заключение

1. Установлены зависимости, характеризующие влияние вида и количества рассмотренных пластифицирующих добавок на изменение основных физико-механических свойств ГЦПВ с применением термоактивированной глины в качестве пуццоланового компонента.

2. Эффективность пластифицирующих добавок в составе ГЦПВ возрастает в ряду С-3 – Melment F10 – Melflux PP 100 F – Melflux 2651 F.

3. Оптимальное количество вводимых в ГЦПВ пластифицирующих добавок, обеспечивающих наибольший пластифицирующий эффект, повышение прочности и водостойкости ГЦПВ до группы водостойких вяжущих составляет 0,5-0,75 % по массе.

Список библиографических ссылок

1. Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 500 с.
2. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф., Баранов И.М., Бурьянов А.Ф., Лосев Ю.Г., Поплавский В.В., Шишин А.В. Гипс в малоэтажном строительстве. – М.: Изд-во АСВ, 2008. – 240 с.
3. Рахимов Р.З., Халиуллин М.И. Состояние и тенденции развития промышленности гипсовых строительных материалов // Строительные материалы, 2010, № 12. – С. 44-46.
4. Гордина А.Ф., Полянских И.С., Токарев Ю.В., Бурьянов А.Ф., Сеньков С.А. Водостойкие гипсовые материалы, модифицированные цементом, микрокремнеземом и наноструктурами // Строительные материалы, 2014, № 6. – С. 35-37.
5. Изотов В.С., Мухаметрахимов Р.Х., Галаутдинов А.Р. Исследование влияния активных минеральных добавок на реологические и физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Строительные материалы, 2015, № 5. – С. 20-23.
6. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Гайфуллин А.Р. Свойства цементного камня с добавками глиниста // Строительные материалы, 2015, № 5. – С. 24-26.
7. Тирони А., Тресса М., Сиан А., Ирассар Э.Ф. Термическая активация каолиновых глин // Цемент и его применение, 2012, № 12. – С. 145-148.
8. Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z. Characterisation of ground hydrated Portland cement-based mortar as an additive to alkali-activated slag cement// Cement & Concrete Composites, 2015, V. 57. – P. 55-63.
9. Василик П.Г., Голубев И.В. Особенности применения поликарбоксилатных гиперпластификаторов Melflux® // Строительные материалы, 2003, № 9. – С. 24-26.

Khaliullin M.I. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: khaliullin@kgasu.ru

Nuriev M.I. – post-graduate student

E-mail: omar151vb@ya.ru

Rakhimov R.Z. – doctor of technical science, professor

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Gaifullin A.R. – candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: gaifi@list.ru

Knyazeva N.S. – student

E-mail: kniazewa.natascha@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Gypums-cement-pozzolanic binders with the use of ground thermoactivated clay and plasticizing additives**Resume**

The work investigated the influence of different types of plasticizers on the strength characteristics, resistance to water and other basic physico-mechanical properties gypums-

cement-pozzolan binder with the use of powdered thermally activated clay as an active mineral additives. Studied chemical, mineral and granulometric composition of the original clay, set the parameters of the process of dehydration of clay. Supplements of Hyper-plasticizers Melflux 2651 F and Melflux PP 100 F, characterized by the presence of hydrophobic side chains, as a result of both electrostatic and steric effect, provide a more significant reduction in water demand and improving the physical and mechanical properties of the binder compared with additions of superplasticizer S-3 and Melment F10. Higher efficiency additives Melflux 2651 F, characterized by greater length of the side chains of polyester compared to Melflux PP 100 F, associated with an increase in steric effect, provides. Set the number of plasticizers that provide the greatest plasticizing effect, to increase the strength, water resistance of the gypums-cement-pozzolan binder to the groups water-resistant binders.

Keywords: gypums-cement-pozzolan binder, plasticizer, thermally activated clay, water resistance, electrostatic effects, steric effects.

Reference list

1. Znachko-Yavorskaya I.L. Essays on the history of binders from ancient times to the mid-nineteenth century. – M.: Izd-vo AN USSR, 1963. – 500 p.
2. Ferronskaya A.V., Korovyakov V.F., Baranov I.M., Buryanov A.F., Losev Yu.G., Poplavskii V.V., Shishin A.V. Gypsum in low-rise building. – M.: Publishers ASV, 2008. – 240 p.
3. Rakhimov R.Z., Khaliullin M.I. State and Tendencies of Development of the Gypsum Building Materials Industry // *Stroitelnye materialy*, 2010, № 12. – P. 44-46.
4. Gordina A.F., Polyanskikh I.S., Tokarev Yu.V., Buryanov A.F., Senkov S.A. Waterproof Gypsum Materials Modified by Cement, Microsilica, and Nanostructures // *Stroitelnye materialy*, 2014, № 6. – P. 35-37.
5. Izotov V.S., Muhametrahimov A.D., Galautdinov A.R. Study of Influence of Active Mineral Additives on Rheological and Physical-Mechanical Properties of a Gypsum-Cement-Pozzolan Binder // *Stroitelnye materialy*, 2015, № 5. – P. 20-23.
6. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R. Properties of Cement Stone with Glinite Additives // *Stroitelnye materialy*, 2015, № 5. – P. 24-26.
7. Tironi A., Tressa M., Sian A., Irassar Je.F. Thermal activation of kaolinite clays // *Cement i ego primeneniye*, 2012, № 12. – P. 145-148.
8. Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z. Characterisation of ground hydrated Portland cement-based mortar as an additive to alkali-activated slag cement // *Cement & Concrete Composites*, 2015, B. 57. – P. 55-63.
9. Vasilik P.G., Golubev I.V. Features of the application of polycarboxylate hyper plasticizers Melflux® // *Stroitelnye materialy*, 2003, № 9. – P. 24-26.