

УДК 691.545: 666.951

**ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОЇ ДОБАВКИ НА ОСНОВІ СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРУ ТА МЕТАКАОЛІНУ НА ВОДОПОГЛИНАННЯ ТА ПАРАМЕТРИ ПОРИСТОСТІ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ**

**INFLUENCE OF COMPOSITE ADMIXTURE OF SUPERPLASTICIZER AND METAKAOLIN ON WATER ABSORPTION AND POROSITY PARAMETERS OF HARDENED CEMENT PASTE**

**Безусяк О.В., канд. техн. наук, доц., Лушнікова Н.В., канд. техн. наук, доц. (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)**

**Bezussyak O.V., Assoc. Prof., D.Eng., Lushnikova N.V., Assoc. Prof., D.Eng. (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)**

**В статті представлено результати визначення сумісного впливу суперпластифікатора та мінеральної добавки метакАОліну на показники водопоглинання та пористості цементного каменю.**

**The results of determination of mutual influence of superplasticizer (SP) and metakaolin admixtures on water absorption and porosity parameters of hardened cement paste are given in the article. These parameters have significant effect on durability and mechanical properties of concrete. There was investigated the influence of type of superplasticizer and specific surface of metakaolin on the water absorption of hardened cement paste specimens and porosity parameters at the age of 28 days. There was used method of water absorption kinetics to determine coefficients of pores homogeneity and average diameter of pores. For comparing the results, all the pastes had the same water-binder ratio and flow spread diameter, which was achieved by change of superplasticizer dosage. Due to high air-entraining effect of superplasticizer of naphthalene formaldehyde type in particular at high dosages, the hardened cement paste with this SP had higher values of water absorption, lower homogeneity of pores and higher average diameter comparing to SP with defoaming agent.**

**The data indicate that the addition of metakaolin results in an increase of pores uniformity and a decrease in the average pore diameter, a decrease in water absorption by volume, and correspondingly, open porosity of hardened of cement paste. However, at the high dosages of superplasticizers that are added to compensate an increase in water consumption when using**

**metakaolin additive, the effect of the mineral additive on the porosity of the cement stone is insignificant.**

**Ключові слова**

Суперпластифікатор, метаклолін, цементний камінь, пористість, водопоглинання Superplasticizer, metakaolin, hardened cement paste, porosity, water absorption

**Метою** даної статті є виявлення впливу виду суперпластифікатора та мінеральної добавки на водопоглинання та характеристики пористості цементного каменю. У якості основної мінеральної добавки використаний метаклолін – високореактивний продукт випалу каоліну в інтервалі температур 650...750<sup>0</sup>С. Значні запаси каолінових глин в Україні [1] дають можливість виробництва метаклоліну, основною сферою застосування якого серед цементних систем є високофункціональні бетони, зокрема такі, що виготовляються на основі самоущільнюваних сумішей [2].

Водопоглинання та параметри пористості цементного каменю, як основного компоненту бетону, як відомо, корелюють із міцнісними властивостями та довговічністю [3].

Результати визначення пористості цементного каменю з добавкою метаклоліну, отримані методом ртутної порометрії, свідчать, що при сталому водо-в'язучому відношенні зі зростанням частки добавки до 15% суттєво знижується як загальна пористість, так і частка крупних пор радіусом більше 0,02 мм [4]. Результати дослідження пористості бетону з добавкою метаклоліну при водо-в'язучому відношенні 0,3 у віці 28 діб демонструють зменшення середнього діаметру пор, ніж в бетонах з добавкою мікрокремнезему [5].

Попередні дослідження, результати яких висвітлено в статтях [6-7] висвітлюють особливості гідратації цементних паст та структуроутворення цементного каменю при використанні комплексу добавок складу «суперпластифікатор-метаклолін». Проте вплив типу суперпластифікатора в цій комбінації, а також, властивостей метаклоліну практично не висвітлені.

Таблиця 1

Хімічно-мінералогічний склад портландцементу

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
67,15	21,70	5,36	4,10	-	0,74	-	0,28
ВПП	КН	n	p	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
0,34	0,94	2,34	1,31	65,17	13,06	7,26	12,46

У якості **вихідних матеріалів** застосовувалися: портландцемент ПЦ І-500, хімічний склад якого наведено в табл. 1, а властивості в табл. 2, метаклолін вітчизняного виробництва, а також метаклолін ®MetaMax (корпорації Engelhard, США). Хімічний склад та властивості представлених типів метаклоліну показані в табл. 3. та 4. відповідно.

Таблиця 2

## Фізично-механічні властивості портландцементу

Тонкість помелу, залишок на ситі №008, %	Питома поверхня за Блейном, м <sup>2</sup> /кг	Нормальна густина цементного тіста, %	Строки тужавлення		Рівномірність зміни об'єму
			початок	кінець	
5	330	24,0	1 год 35 хв	3 год 45 хв	витримує
Міцність при згині, МПа		Міцність при стиску, МПа		Вміст добавок	
2 доби	28 діб	2 доби	28 діб	гіпсу, %	
5,65	8,75	23,70	54,00	3,5	

Виходячи із міркувань забезпечення однорідності та порівнювальності вихідних параметрів, всі зразки були виготовлені на основі сумішей однакової консистенції (діаметр розпливу конусу приладу Віка  $D_p=20\pm 2$  см). При цьому водов'язуче відношення (відношення вмісту води і сумарного вмісту цементу та метаксаоліну) складало 0,3 і досягалося за рахунок зміни витрати суперпластифікатору. Витрати добавок метаксаоліну і суперпластифікатору вказані у % від маси в'язучого (цемент + метаксаолін). Склад досліджуваних композицій представлено в табл. 6.

Таблиця 3

## Хімічний склад проб метаксаоліну

Вміст оксидів, %	Умовне позначення проби			
	МТК <sub>1</sub>	МТК <sub>2</sub>	МТК <sub>3</sub>	МТК <sub>4</sub>
SiO <sub>2</sub>	52,5	54,6	52,5	53,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,20	40,25	42,20	43,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34	0,78	0,34	<1,20
TiO <sub>2</sub>	0,70	1,08	0,70	<1,5
CaO	0,30	0,28	0,30	0,10
MgO	0,25	0,28	0,25	<0,1
MnO	0,01	0,01	0,01	-
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,08	0,10	<0,05
K <sub>2</sub> O	0,90	0,60	0,90	<0,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,04	-	-
ВПП	0,50	0,48	0,50	<1,0

Вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в усіх пробах метаксаоліну в межах 42–43%, вміст SiO<sub>2</sub> – в межах 52,5–54,5%.

Як бачимо з табл. 6, існує чітка кореляція між збільшенням частки метаксаоліну у в'язучому та збільшенням вмісту суперпластифікатору для досягнення однакової рухливості пасти. Це зумовлено більшою питомою поверхнею і відповідно більшою водопотребою метаксаоліну. При цьому витрати СП<sub>2</sub> та СП<sub>3</sub> є суттєво нижчими, ніж СП<sub>1</sub> за решти сталих умов.

Таблиця 4

## Фізико-хімічні властивості метакаолінів

Умовне позначення	Питома поверхня (за масою), м <sup>2</sup> /кг	Дійсна густина, г/см <sup>3</sup>	Насипна густина, кг/м <sup>3</sup>	Водопотреба (нормальна густина), %	Активність за поглиненням СаО, мг/г
МТК <sub>1</sub>	1380	2,50	400	43	19
МТК <sub>2</sub>	1670	2,50	410	46	26
МТК <sub>3</sub>	1800	2,50	350	54	25
МТК <sub>4</sub>	2590	2,50	280	60	42

Таблиця 5

## Характеристика суперпластифікаторів

Тип добавки	СП <sub>1</sub>	СП <sub>2</sub>	СП <sub>3</sub>
Зовнішній вигляд	Порошок темно-коричневого кольору	Порошок коричневого кольору	Рідина від яскраво-жовтого до коричневого кольору
Густина, кг/м <sup>3</sup>	-	-	1075±30
Рекомендоване дозування, % маси цементу	0,1-1,2	0,1-1,2	0,2-1,4
Максимальне зменшення водопотреби	До 20%	До 25%	До 40%

Таблиця 6

## Склад цементних паст

№	Суперпластифікатор		Метакаолін		D <sub>p</sub> , см
	Тип	% В'яз	Тип	% В'яз	
1	СП <sub>1</sub>	0,68	-	-	20
2	СП <sub>1</sub>	1,11	МТК <sub>1</sub>	5	21
3	СП <sub>1</sub>	1,63	МТК <sub>1</sub>	10	19,5
4	СП <sub>2</sub>	0,34	-	-	21,5
5	СП <sub>2</sub>	0,41	МТК <sub>1</sub>	5	20
6	СП <sub>2</sub>	0,48	МТК <sub>1</sub>	10	18
7	СП <sub>3</sub>	0,17	-	-	18,5
8	СП <sub>3</sub>	0,24	МТК <sub>1</sub>	5	19
9	СП <sub>3</sub>	0,33	МТК <sub>1</sub>	10	18
10	СП <sub>2</sub>	0,71	МТК <sub>2</sub>	10	21
11	СП <sub>2</sub>	0,83	МТК <sub>3</sub>	10	20,5
12	СП <sub>2</sub>	0,97	МТК <sub>4</sub>	10	21

Для визначення водопоглинання за масою та об'ємом використовували стандартну методику [8]. Параметри пористості визначали за кінетикою водопоглинання, яка є найбільш простим і універсальним методом [9]. Він

дозволяє визначити як інтегральні (уявну пористість), так і диференційні (показники середнього розміру пор та однорідність їхніх розмірів) параметри порової структури. В загальному випадку криві водопоглинання цементного каменю апроксимуються трипараметричною експоненціальною функцією виду:

$$W_{\tau} = W_{\max} \left(1 - e^{-\lambda \cdot \tau^{\alpha}}\right), \quad (1)$$

де  $W_{\tau}$  – величина водопоглинання в  $\tau$  годин, %;

$W_{\max}$  – умовна величина максимального водопоглинання, %;

$\lambda$  – коефіцієнт, який характеризує середній діаметр капілярів;

$\alpha$  – коефіцієнт, який характеризує однорідність розмірів капілярів;

$\tau$  – час від моменту занурення зразка у воду, год.

Для зразків всіх досліджуваних складів рівняння (1) є адекватним при 95%-ій довірчій ймовірності

Випробуванню піддавали зразки-куби з розміром ребра 7,07 см. Після витримання протягом 28 діб у камері нормального тверднення зразки висушували до постійної маси при  $t=105 \dots 110^{\circ}\text{C}$ .

Таблиця 7

Показники водопоглинання і пористості цементного каменю

№	Водопоглинання, %		Показники пористості	
	за масою $W_m$	за об'ємом $W_v$	показник однорідності $\alpha$	показник середнього діаметру пор $\lambda$
1	15,37	27,80	0,572	0,876
2	15,47	28,12	0,458	1,014
3	15,68	28,20	0,359	0,754
4	9,61	18,72	0,384	1,691
5	9,52	18,00	0,408	1,512
6	8,23	15,67	0,486	1,552
7	9,80	19,39	0,494	1,889
8	9,71	18,50	0,478	1,835
9	9,49	17,96	0,459	1,806
10	8,42	15,95	0,539	1,765
11	7,06	13,20	0,451	1,401
12	6,07	11,56	0,566	1,525

За результатами випробувань розраховували наступні характеристики:

- водопоглинання за масою, %:

$$W_m = \frac{m_{24} - m_0}{m_0} \cdot 100, \quad (2)$$

- водопоглинання за об'ємом (відкриту пористість), %:

$$W_0 = \frac{m_{24} - m_0}{m_{24} - m_{24}^s} \cdot 100, \quad (3)$$

де  $m_0$  та  $m_{24}$  - маса зразка відповідно до занурення у воду та через 24 год після занурення, виміряна на повітрі, кг;

$m_{24}^s$  - маса зразка через 24 год після занурення у воду, виміряна у воді, кг.

Значення водопоглинання та параметри пористості представлені в табл. 7.

На підставі наведених даних побудовано графічні залежності, які відображають вплив виду і кількості добавок на параметри водопоглинання і пористості.

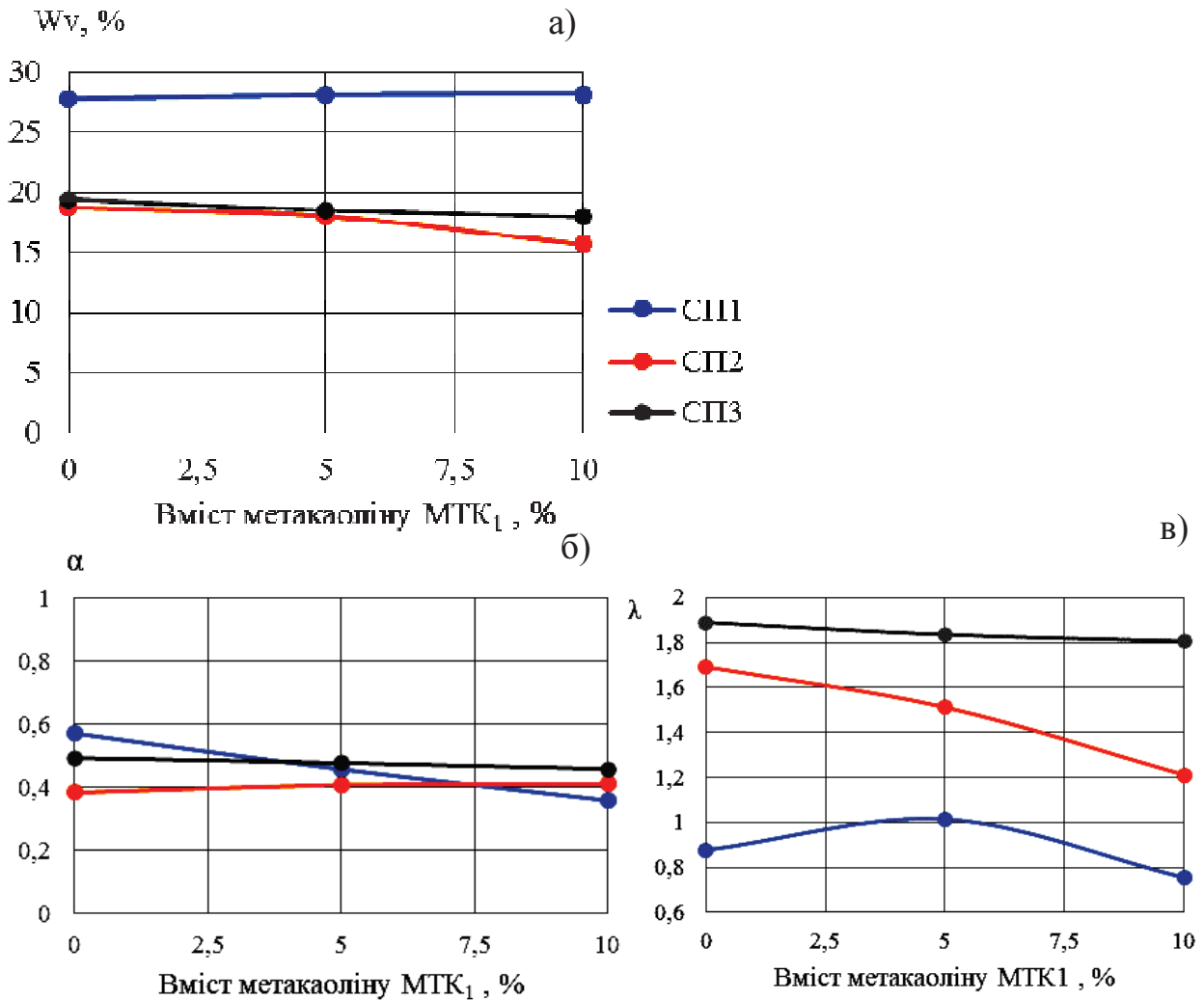


Рис. 1. Залежності водопоглинання за об'ємом (а) та показника однорідності пор (б) та показника середнього діаметру пор (в) від вмісту метаксаоліну

На рис. 1а представлено залежності водопоглинання за об'ємом від кількості добавки метаксаоліну (МТК<sub>1</sub>) та типу суперпластифікатора. Як свідчать наведені дані, найбільше водопоглинання мають зразки, виготовлені з застосуванням СП<sub>1</sub> (С-3). Це зумовлене значним повітрявтягувальним

ефектом пластифікатора, особливо при засуванні великих дозувань [10]. При цьому слід відзначити, що збільшення частки метакаоліну не впливає на значення водопоглинання. Це може бути обумовлене додатковим ущільненням за рахунок збільшення часток меншого діаметру, яке компенсує зростання повітрявтягування при збільшенні частки СП<sub>1</sub>. Водночас зразки з СП<sub>2</sub> за рахунок присутності антиспінювача демонструють значно нижчі значення водопоглинання (на 35...40%). На такому ж рівні і водопоглинання зразків із добавкою СП<sub>3</sub>.

На рис. 16 представлено результати визначення показника однорідності пор. Слід відзначити що зростання частки МТК найсуттєвіше впливає на зміну однорідності пор при використанні суперпластифікатора СП<sub>1</sub>. При цьому відмінності між показниками однорідності при введенні метакаоліну є

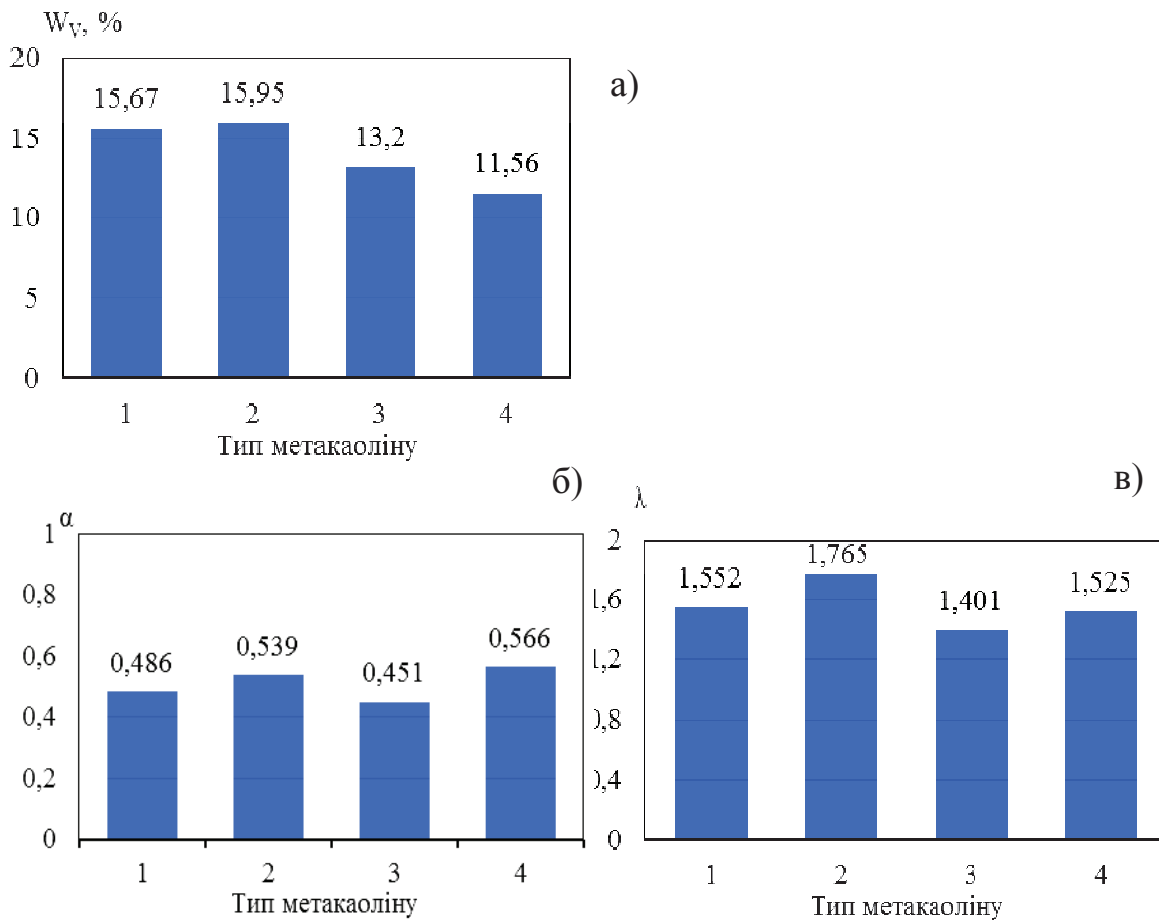


Рис. 2. Показники водопоглинання за об'ємом (а) і пористості цементного каменю (б, в) для зразків з добавкою суперпластифікатора СП<sub>2</sub> і різних типів метакаоліну 1- МТК<sub>1</sub>; 2 – МТК<sub>2</sub>; 3- МТК<sub>3</sub>; 4 – МТК<sub>4</sub>

значно нижчими, ніж в зразках без мінеральної добавки (діапазон зміни коефіцієнту  $\alpha$  0,03...0,04 проти 0,4).

Як свідчать значення показника середнього діаметру пор при введенні СП<sub>2</sub> та СП<sub>3</sub> та одночасному зростанні частки метакаоліну цей показник знижується. У випадку використання СП<sub>1</sub> при дозуванні МТК в кількості 5%



повтірвтягувальний ефект суперпластифікатора нівелює ефект застосування мінеральної добавки. Водночас при більшому дозуванні метакаоліну негативний вплив суперпластифікатора на розмір пор не є відчутним навіть за умови зростання вмісту СП<sub>1</sub>.

Порівняння показників водопоглинання і пористості проб різних видів метакаоліну при однаковій їх витраті 10% та введенні суперпластифікатора СП<sub>2</sub> показано на рис.2.

Результати визначення водопоглинання за об'ємом (рис 2а) свідчать про зменшення цього показника при зростанні питомої поверхні метакаоліну. Як видно з рис 2б і 2в, найнижчий показник однорідності пор має зразок з добавкою МТК<sub>3</sub>, маючи при цьому найменший середній діаметр пор.

**Як свідчать наведені дані,** введення добавки метакаоліну в цілому призводить до зростання однорідності пор та зменшення показника середнього діаметра пор, зменшення водопоглинання за об'ємом, а отже і відкритої пористості цементного каменю. За умови високих дозувань суперпластифікаторів, які компенсують збільшення водопотреби при використанні добавки метакаоліну, вплив мінеральної добавки на показники пористості цементного каменю є несуттєвим.

1. Овчаренко Ф.Д. Каолины Украины. Справочник. – К.: Наукова думка, 1982.

2. Dvorkin L., Bezusyak A., Lushnikova N., Ribakov Y. Using mathematical modeling for design of self compacting high strength concrete with metakaolin admixture. - Construction and Building Materials. Original Research Article. Vol. 37, Dec 2012, pp. 851–864.

3. Лушнікова Н.В. Особливості структуроутворення цементного каменю з добавками на основі метакаоліну. - Вісник НУВГП. Зб. наук. праць. – Рівне: НУВГП, 2007. - Вип.4 (40). Ч.2. - С. 285-291.

4. Khatib J.M., Wild S. Pore size distribution of metakaolin paste // Cement and Concrete Research. – 1996. – No.26(10). – P. 1545-1553.

5. Poon C.S., Kou S.C., Lam L. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. Construction and Building Materials 20 (2006) 858–865.

6. Дворкин Л.И., Кириченко И.О., Лушнікова Н.В. Свойства цементного камня с комплексной добавкой на основе метакаолина// Сборник докладов VI международной научно-практической конференции “Дни современного бетона”. – Запорожье: ООО “Релаксол”, 2004. – С. 215-219.

7. Особливості початкового структуроутворення цементних систем з добавкою ПФМ на основі метакаоліну та суперпластифікатора Вісник НУВГП: Зб. наук. праць.– Рівне: НУВГП, 2004. – Вип. 4 (28), ч. 2. – С. 137-145.

8. ДСТУ Б В.2.7-42-97. Методи визначення водопоглинання густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів.

9. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.

10. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – М.: Технопроект, 1998.