

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНОГО СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

*А.А. Хицков, И.М. Иванов, Л.Я. Крамар, А.А. Курсанова, В.В. Зумич*  
*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Проведено исследование влияния примесей глинистых минералов из песков на эффективность работы поликарбоксилатных суперпластификаторов, свойства цементного теста и камня. Для проведения исследования были приняты пески различных месторождений Челябинской области, которые содержали разные глинистые минералы: монтмориллонит, гидрослюды и каолинит. Результаты исследования фазового состава глинистых представлены в данной статье.

Исследование выполнено с помощью моделирования цементного камня бетона и проведено с применением математического планирования эксперимента, где основными факторами приняты: количество вводимого суперпластификатора от 0 до 0,8 % и количество глинистых от 0 до 4 %. Влияние указанных факторов на подвижность оценивали по расплыву цементного теста, а на прочность и пористость – по образцам-кубикам цементного камня с ребром 20 мм. Изучение фазового состава глинистых примесей из песков и особенностей структуры полученного цементного камня проводили с применением дериватографии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Установлено, что прочность цементного камня и эффективность поликарбоксилатного суперпластификатора в большей степени снижает глинистый минерал монтмориллонит, а глинистые, содержащие гидрослюды или каолинит, на эти параметры влияют не столь значительно. Поэтому пески с глинистыми примесями до 2 %, состоящими из гидрослюды или каолинита, допустимо применять с целью получения даже высокофункциональных бетонов. Однако для обеспечения высокой эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов, повышенной прочности и долговечности бетонов на цементных вяжущих, рекомендовано применять мыльные пески или пески с содержанием глинистых менее 1 %.

Дополнительно выявлено, что поликарбоксилатный суперпластификатор способствует формированию структуры цементного камня из аморфизированных высокоосновных гидросиликатов кальция, которые отличаются повышенной стойкостью и, как следствие, долговечностью.

*Ключевые слова: поликарбоксилатный суперпластификатор, песок, глинистые частицы, монтмориллонит, гидрослюды, каолинит, цементное тесто, цементный камень, структура цементного камня, высокофункциональный бетон.*

### Введение

В 80-е годы XX века были разработаны поликарбоксилатные суперпластификаторы (PCE), являющиеся новым поколением высокоэффективных пластифицирующих добавок [1]. PCE – это полимерные добавки, состоящие из полиэтиленоксида (ПЭО) и привитых к нему акриловых цепей. Акриловые цепи в водном растворе провоцируют стерический эффект между частицами цемента и молекулами PCE. С помощью этого уникального механизма PCE демонстрирует превосходную водоредуцирующую способность, которая в зависимости от его поликонденсации может достигать 40 % [2, 3].

Современные PCE добавки значительно изменяются и усложняются введением метакриловой кислоты, эфиров метакрилата, сополимеров стирола, виниловых эфиров и других полимеров при

использовании способов водной радикальной сополимеризации, этерификации, перэтерификации и др. [4, 5].

Большинство промышленных суперпластификаторов на основе PCE благодаря особенностям их строения и стерическому эффекту, кроме высокой пластифицирующей способности, могут вызывать эффект замедления гидратации и твердения цемента, способствовать длительному сохранению подвижности, активно взаимодействовать с сульфатными, алюминатными фазами цемента, а также с глинистыми минералами заполнителей. Все это оказывает не только положительное влияние на цементные смеси, но и способно снижать эффективность добавок пластификаторов [6–9]. Известно, что каолиновые глины и гидрослюды незначительно влияют на подвижность бетонных смесей с PCE [7]. Но мон-

тмориллониты и бентониты, кроме поглощения за счет интеркаляции значительного количества РСЕ, могут создавать дополнительно вокруг заполнителей глинистые пленки, которые способствуют снижению сцепления заполнителей с поверхностью цементного камня и, как следствие, прочности. Негативное воздействие на свойства цементного камня оказывают также глинистые примеси в виде комков из-за подверженности их значительному набуханию при увлажнении и усадке при высыхании, что характерно для каолиновых глин.

А.И. Вовк [10, 11] и другие исследователи подтверждают, что поликарбоксилатные суперпластификаторы в цементных и бетонных смесях осаждаются на новообразованиях гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов кальция. Рассматривая влияние глинистых минералов на эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов, многие исследователи в основном изучают их влияние на изменение подвижности цементных растворов и бетонных смесей, не рассматривая воздействие на свойства цементного камня и бетона, такие как прочность, пористость, структуру и фазовый состав гидратов, особенно когда используют пески, содержащие примеси до 4–5 % глинистых и слюдяных минералов.

Адсорбция суперпластификаторов на гидросиликатных фазах протекает медленнее, чем на алюминатных, и возрастает с увеличением его молекулярной массы. Кроме того, РСЕ, адсорбируясь на гидросиликатах разной основности, способствует образованию аморфизированных структур, которые повышают их устойчивость к кристаллизации. Но следует отметить, что высокоосновные слабозакристаллизованные гидросиликатные фазы, адсорбируя на себе поликарбоксилаты, кристаллизуются в процессе эксплуатации значительно быстрее, чем ГСК пониженной основности. Это способствует в дальнейшем активизации процесса старения их структуры и снижает стойкость бетона к воздействиям окружающей среды, в то время как структура из низкоосновных гидросиликатов длительно находится в аморфизированном состоянии [12–14].

Все это требует дополнительных исследований.

### 1. Цель и задачи исследования

**Цель работы** – исследование влияния глин, содержащихся в песках месторождений Челябинской области, на эффективность работы поликарбоксилатного суперпластификатора и особенности формирования структуры и свойств цементного камня.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- изучить фазовый состав глинистых из песков разных месторождений;
- определить влияние глинистых на свойства цементного теста;
- исследовать воздействие глин разного генезиса, работающих совместно с поликарбоксилатным суперпластификатором, на прочность, структуру и фазовый состав цементного камня;

– оценить возможность использования песков с повышенным содержанием глин в производстве бетонов с применением поликарбоксилатного суперпластификатора.

## 2. Материалы и методы исследования

### 2.1. Исходные материалы

Исследование проводили на портландцементе класса ЦЕМ I 42,5Н, по ГОСТ 31108-2016 (марки ПЦ 500-Д0 по ГОСТ 10178-85), производства ООО «Дюккерхофф Коркино Цемент». Клинкер этого цемента имеет следующий минералогический состав:  $C_3S$  – 61,6...64,6 %;  $\beta$ - $C_2S$  – 22,9...23,0 %;  $C_3A$  – 5,4...6,2 %;  $C_4AF$  – 13,5...16,7 %.

Для получения глинистых и илистых использовали пески Челябинской области месторождений Калачевского, Белоярского и Хлебороб, которые соответствуют ГОСТ 8736-2014.

Для проведения исследований применяли поликарбоксилатный суперпластификатор Master Glenium ACE 430 (далее ACE 430), производитель ООО «BASF Строительные системы», Россия, г. Москва. Его применение позволяет получить водоредуцирующий эффект до 40 % или обеспечить высокую подвижность, сохраняемость бетонной смеси и другие свойства, а также снизить тепловыделение в процессе гидратации цемента, повысить в раннем и марочном возрасте твердения прочностные характеристики цементного камня и бетона. Вышеперечисленные преимущества такого суперпластификатора позволяют значительно сократить затраты на производство высокофункциональных бетонов, но влияние на эффективность этой добавки и свойства цементного камня глинистых минералов из песка изучено недостаточно.

Воду применяли в соответствии с ГОСТ 23732-2011.

### 2.2. Методы исследования

Контроль качества песка проводили согласно ГОСТ 8736-2014.

Нормальную плотность цементного теста определяли по ГОСТ 30744-2001, а распыл цементного теста нормальной плотности оценивали согласно EN 1015, который составил  $9 \pm 0,5$  см. Далее, при введении суперпластификатора ACE 430 подвижность цементного теста с добавками глин измеряли также согласно EN 1015. Для этого цемент массой 300 г высыпали в сферическую чашу, добавляли 72 г воды ( $V/D = 0,24$ ) и перемешивали вручную в течение 1 мин, затем выдерживали 1 мин в покое и снова перемешивали в течение 2 мин. Цементное тесто после перемешивания укладывали в конус Vicat (высота 40 мм, верхний диаметр 70 мм, нижний диаметр 80 мм), установленный на стеклянную пластину, далее конус поднимали. Полученный распыл цементного теста измеряли дважды в перпендикулярных направлениях, затем усредняли два значения для получения конечного результата.

Прочность цементного камня при сжатии определяли на образцах – кубиках с ребром 20 мм, величину открытой пористости камня оценивали по водопоглощению в соответствии ГОСТ 12730.3–78. Изучение фазового состава глинистых примесей в песке и особенностей структуры цементного камня проводили с применением дериватографии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Для этого использовали дериватограф системы «Luxx STA 409 PC» фирмы «Netzsch», дифрактометр ДРОН-3, модернизированный приставкой PDWin, электронную микроскопию проводили на растровом электронном микроскопе JeolJSM-700 1F. Для расшифровки полученных дериватограмм и рентгенограмм применяли справочные данные [15].

Исследование влияния глинистых из песков разных месторождений на свойства цементного теста и камня проводили с применением математического планирования эксперимента. Основными факторами были приняты: X – количество вводимого суперпластификатора от 0 до 0,8 % и Y – количество глинистых от 0 до 4 %. Все дозировки представлены в расчете на массу цемента. В качестве откликов приняты: характеристики подвижности цементного теста по расплыву из конуса Vicat; свойства цементного камня, определяемые по прочности в 1, 3, 7 и 28 сутки твердения, водопоглощению (открытая пористость), количеству

содержания гидроксида кальция и химически связанной воды. Особенности фазового состава цементного камня уточняли применением рентгеновского метода и электронной микроскопии.

Глинистые минералы вводили в состав цементного теста до 4 % от массы цемента. Исходили из того, что согласно ГОСТ 26633–2015 содержание глинистых и илистых в песках, в зависимости от условий эксплуатации конструкций, должно быть: для надводных бетонов – 2 %; для зоны с переменным уровнем воды – 1 %. Необходимо также учитывать, что в бетонных смесях отношение цемента к песку, как правило, составляет 1:1,5...2, из чего следует, что в цементном тесте глинистые могут присутствовать в количестве до 4...6 %.

### 3. Установление минералогического состава глинистых частиц исследуемых песков

Установление минерального состава присутствующих в песках глинистых и илистых проводили с применением ДТА и РФА. Расшифровка полученных результатов позволила установить следующее.

#### 3.1. Глинистые, представленные монтмориллонитом

При изучении глинистых из песков Калачевского месторождения (рис. 1) установлено, что они в основном представлены монтмориллонитом и

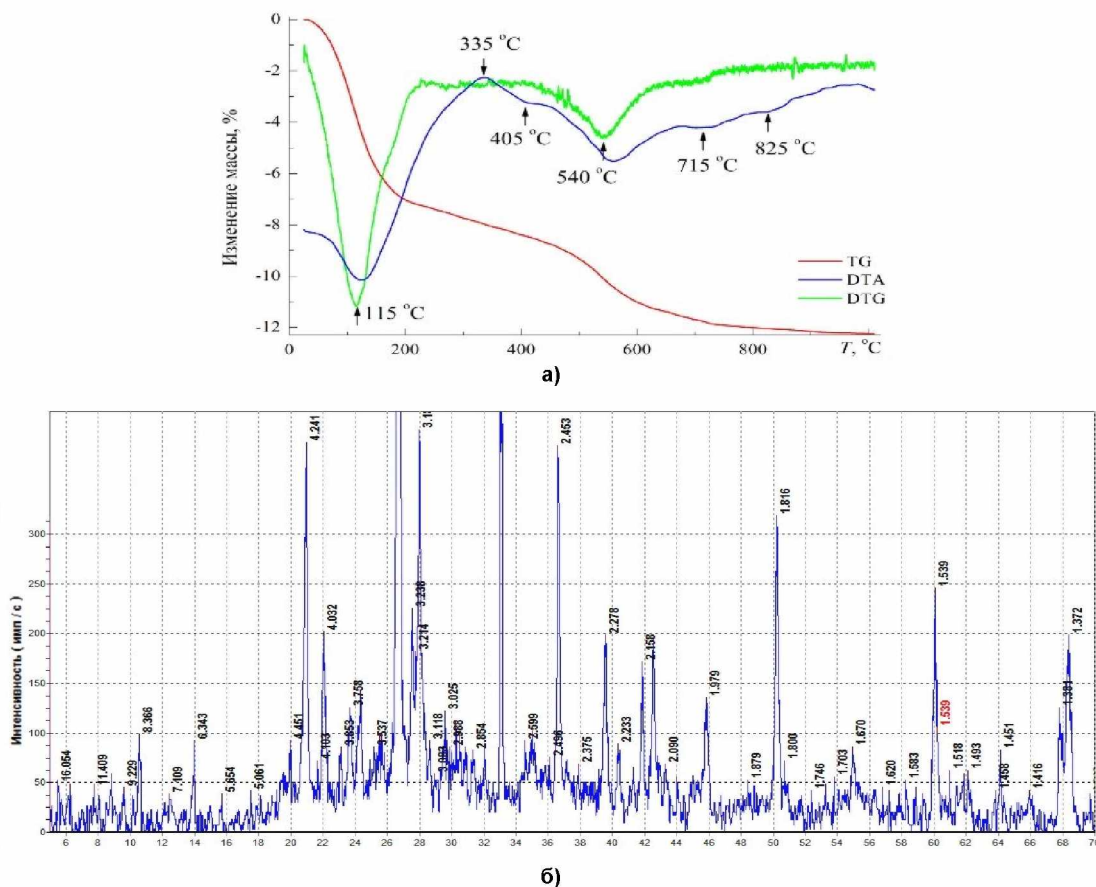


Рис. 1. Дериватограмма (а) и рентгенограмма (б) глинистых из песка Калачевского месторождения

имеют на дериватограмме потери при 50–150 °С, связанные с удалением адсорбционной воды; при 200–235 °С – межпакетной воды; в интервале 500–760 °С – конструкционной воды, а потери после 800 °С указывают на разрушение кристаллической решетки в монтмориллоните.

Кроме этого, согласно экзоэффекту при 340 °С, в глинистых присутствует еще и примесь аморфного кремнезема. Рентгенофазовый анализ подтверждает присутствие в песках Калачевского месторождения в основном глинистых монтмориллонитовой группы, с дифракционными максимумами  $d/n = 6,30; 4,47; 4,05; 3,42 \text{ \AA}$ .

### 3.2. Глинистые, представленные гидрослюдами

Глинистые из песка Белоярского месторождения (рис. 2) содержат в основном гидрослюды, имеющие на дериватограмме потери, связанные при 105–125 °С с удалением межслоевой воды; при 490 °С – с частичным удалением воды из кристаллической решетки и при 715 °С – с разрушением кристаллической решетки гидрослюды. В пробах присутствуют примеси хлоритов. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что основной составляющей глинистых песков Белоярского месторождения являются гидрослюды с дифракционными отражениями  $d/n = 9,45; 4,56; 3,67; 3,53; 3,34; 3,02; 2,90; 2,85; 2,45; 1,66; 2,02 \text{ \AA}$ .

### 3.3. Глинистые, представленные каолинитом

Исследование глинистых песков месторождения Хлебороб на основании данных дериватографического и рентгенофазового анализов (рис. 3) позволяет установить следующее.

Согласно потерям массы при 95 – 150, 290 °С, при 720 и 835 °С глинистые включения в песке содержат незначительное количество монтмориллонита, экзоэффект при 325 °С свидетельствует о присутствии в пробе некоторого количества аморфного кремнезема. Однако основная потеря связанной воды из глинистых и пылеватых этого песка происходит при 570 °С, что говорит о присутствии в них в основном минералов типа каолинита. По данным РФА глинистые, содержащиеся в песках месторождения Хлебороб, в основном представлены каолинитом –  $d/n = 7,14; 4,36; 4,17; 3,57; 2,48; 2,33; 2,29; 1,99 \text{ \AA}$  и дицитом –  $d/n = 7,24; 4,48; 3,59; 2,59; 2,53; 2,34; 1,88, 1,66; 1,56 \text{ \AA}$ .

## 4. Исследование влияния установленных глинистых минералов и поликарбоксилатного суперпластификатора на основные свойства цементного теста и камня

### 4.1. Влияние на подвижность цементного теста

Исследование влияния дозировок глинистых из разных песков на подвижность цементного тес-

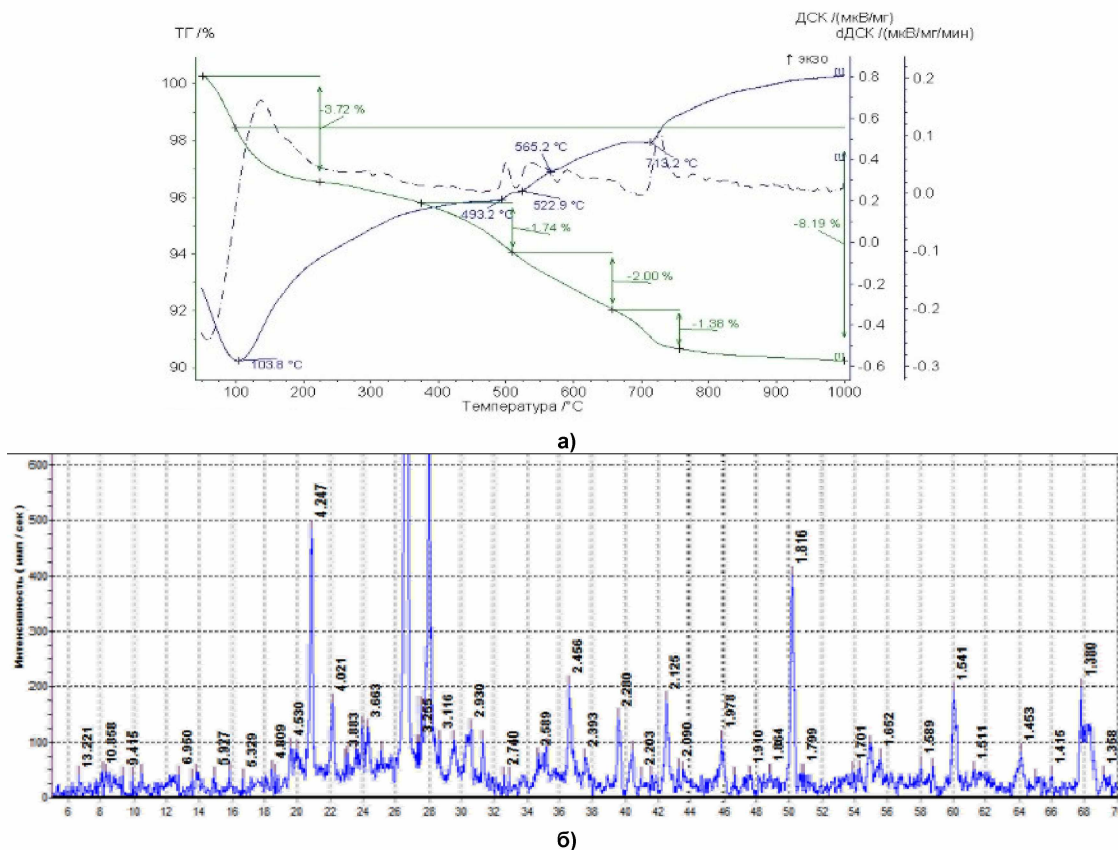


Рис. 2. Дериватограмма (а) и рентнограмма (б) глинистых песка Белоярского месторождения



## Строительные материалы и изделия

та при различных дозировках суперпластификатора (рис. 4) позволили установить следующее.

Наиболее активно снижают подвижность цементного теста монтмориллонитовые глины. Особенно интенсивно они снижают подвижность при введении глинистых более 2 %, уменьшая её в 1,5 раза при максимальной дозировке суперпластификатора.

Присутствие слюдястых минералов практически не оказывает влияния на подвижность цементного теста (рис. 4). За его подвижность в основном отвечает суперпластификатор. Полученные результаты подтверждают данные L. Lei и J. Plank [2].

Каолинит так же, как и гидрослюды, при введении до 0,4 % суперпластификатора вызывает

незначительное снижение подвижности цементного теста (рис. 4). Следовательно, наиболее активно снижает эффективность суперпластификаторов присутствие глинистых монтмориллонитовой группы.

Следует отметить, что все исследуемые глинистые минералы особенно интенсивно снижают подвижность при использовании повышенных дозировок поликарбоксилатного суперпластификатора, что является весьма важным аспектом при производстве высокофункциональных бетонов, для достижения высокого водоредуцирования которых приходится использовать повышенную дозировку суперпластификатора.

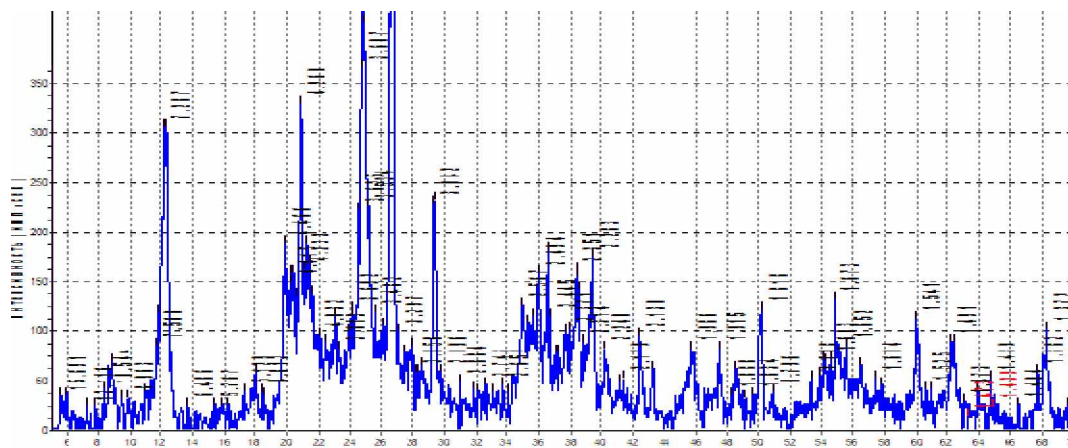
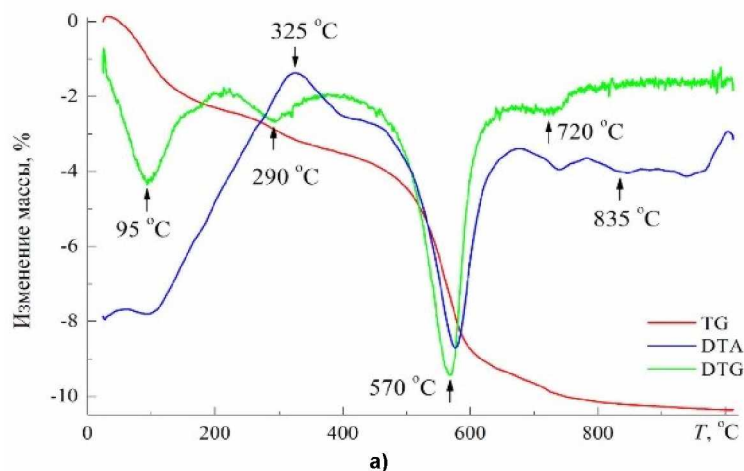


Рис. 3. Дериватограмма (а) и рентгенограмма (б) глинистых из песка месторождения Хлебороб

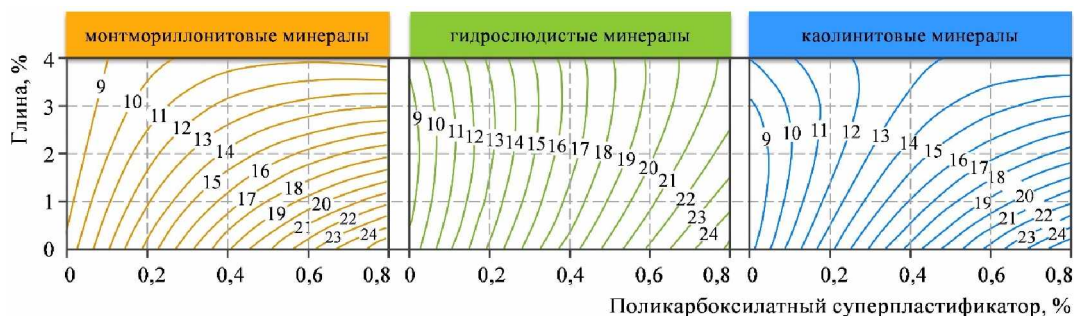


Рис. 4. Влияние дозировок глины и суперпластификатора на подвижность цементного теста

#### 4.2. Влияние на прочность цементного камня

Исследование темпов твердения цементного камня (рис. 5) показало, что больше всего снижают прочность в начальные и конечные сроки твердения глины, содержащие монтмориллонит. Так, к 28 суткам нормальной твердения прочность цементного камня при введении монтмориллонита снижается на 17 %. Согласно ГОСТ 24211-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия» допускается использовать суперпластификаторы для увеличения подвижности при снижении прочности не более чем на 5 %. Из этого следует, что применение в производстве бетонов поликарбоксилатных суперпластификаторов при использовании песков, содержащих монтмориллонитовые глины, весьма неэффективно.

Глинистые, состоящие из гидрослюды и каолинит, в ранние сроки твердения (до 7 суток) несколько снижают прочность, однако дальнейшее твердение образцов цементного камня с указанными минералами существенным снижением прочности не сопровождается. В целом все исследуемые глины при работе с поликарбоксилатным суперпластификатором снижают прочность цементного камня в 1 сутки твердения, как и при использовании монтмориллонитовых глин, до 33 %.

Гидрослюды снижают прочность цементного

каменя с АСЕ 430 только на 6,5 % в 7 сутки и на 3 % в 28 сутки твердения. Каолинистая глина способствует снижению прочности в 7 сутки твердения на 11,7 %, но к 28 суткам твердения снижение прочности цементного камня, пластифицированного АСЕ 430, не превышает также 3 %.

Таким образом, применение песков, содержащих до 2 % глинистых частиц, состоящих из каолинита и гидрослюды, не снижает эффективность использования поликарбоксилатных суперпластификаторов.

#### 4.3. Влияние на открытую пористость цементного камня

Выявлено, что все глинистые минералы, а также поликарбоксилатный суперпластификатор несколько снижают открытую пористость цементного камня (рис. 6).

При повышенной дозировке пластификатора монтмориллонитовые минералы способствуют снижению открытой пористости ЦК (на 2 %), в меньшей степени на пористость влияют гидрослюды (1,2 %) и каолинит (1 %).

Вероятно, все исследуемые глины снижают пористость цементного камня за счет коагуляции микропор, а поликарбоксилатный суперпластификатор только содействует этому посредством равномерного распределения и плотного встраивания глинистых частиц в микропоры цементного камня.

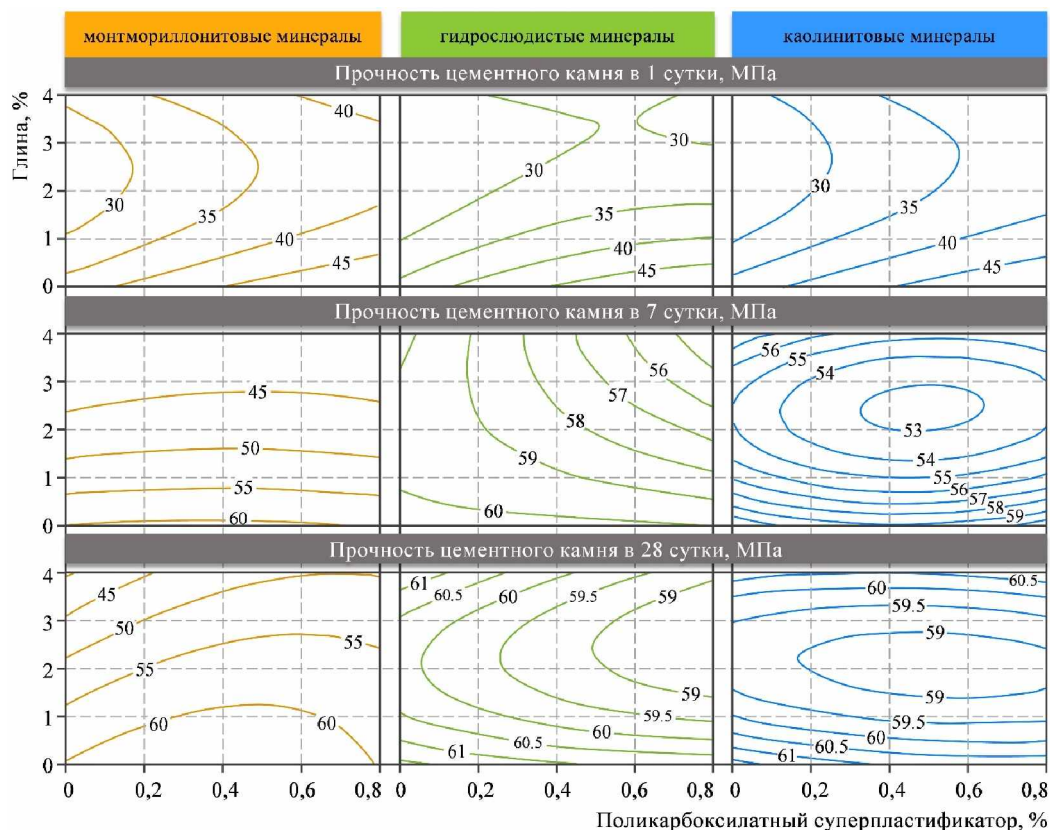


Рис. 5. Влияние дозировок глины и суперпластификатора на прочность цементного камня в 1, 7 и 28 сутки нормального твердения

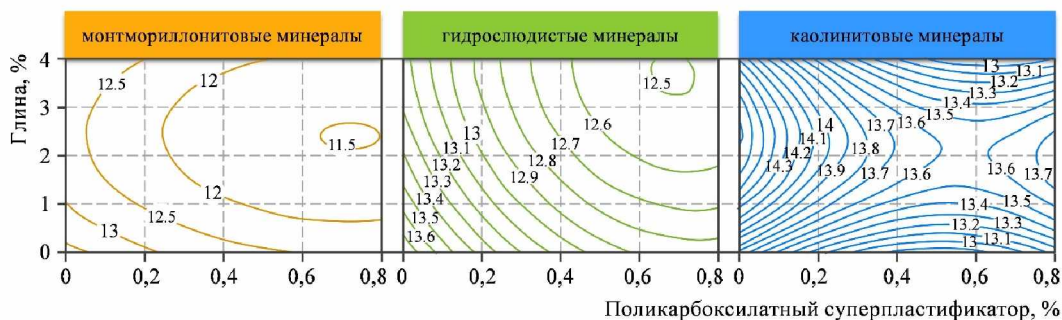


Рис. 6. Влияние дозировки глины и суперпластификатора на водопоглощение по массе (открытую пористость) цементного камня

#### 4.4. Влияние на фазовый состав цементного камня

Изменения содержания гидроксида кальция и химически связанной воды, полученные с применением дериватографии, представлены на рис. 7. При повышенной дозировке суперпластификатора, особенно в отсутствии глинистых, во всех комплексах наблюдается снижение содержания как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , так и химически связанной воды. Это объясняется небольшим водоотделением при изготовлении образцов цементного камня с повышенной дозировкой поликарбоксилатного суперпластификатора, в результате чего фактическое водоцементное отношение оказалось несколько пониженным. При пониженном В/Ц для насыщения среды до  $\text{pH} \approx 12$ , необходимого для активной гидратации цемента и стабильного существования гидратных фаз, требуется меньше ионов кальция, что и сопровождается снижением содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в ЦК. Кроме того, пониженное В/Ц приводит к небольшому снижению степени гидратации, что проявляется пониженным содержанием химически связанной воды. Эти положения подтверждаются ранее проведенными исследова-

ниями о влиянии В/Ц на процессы гидратации цемента [16].

В целом глинистые минералы практически не влияют как на содержание гидроксида кальция, так и на количество химически связанной воды в цементном камне. Однако фазовый состав цементного камня и формы закристаллизованности основных гидратов изменяются существенно. Рентгенофазовый анализ цементного камня в 28 суток нормального твердения без добавок и с комплексами, включающими 0,8 % АСЕ 430 и 4 % глинистых представлен на рис. 8–11.

Анализ представленных рентгенограмм выявил следующее.

Цементный камень без добавок (рис. 8) формируется закристаллизованными высокоосновными гидросиликатами кальция типа С-S-H (II) с  $d/n = 9,8; 3,03...3,07; 2,85; 2,80; 2,40; 2,00; 1,83; 1,56 \text{ \AA}, 8\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с  $d/n = 8,45; 5,43; 4,22; 3,83; 3,34; 2,78; 2,71; 1,9 \text{ \AA}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $d/n = 4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,48; 1,45$  и др.

В то же время цементный камень с комплексной добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора

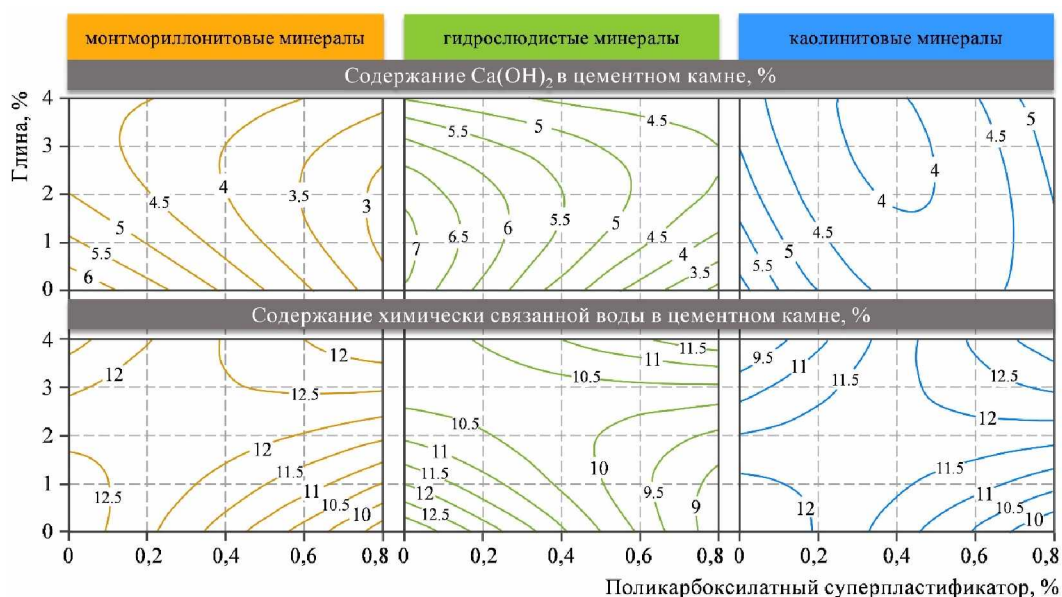


Рис. 7. Влияние дозировок глины и суперпластификатора на содержание гидроксида кальция и химически связанной воды в цементном камне



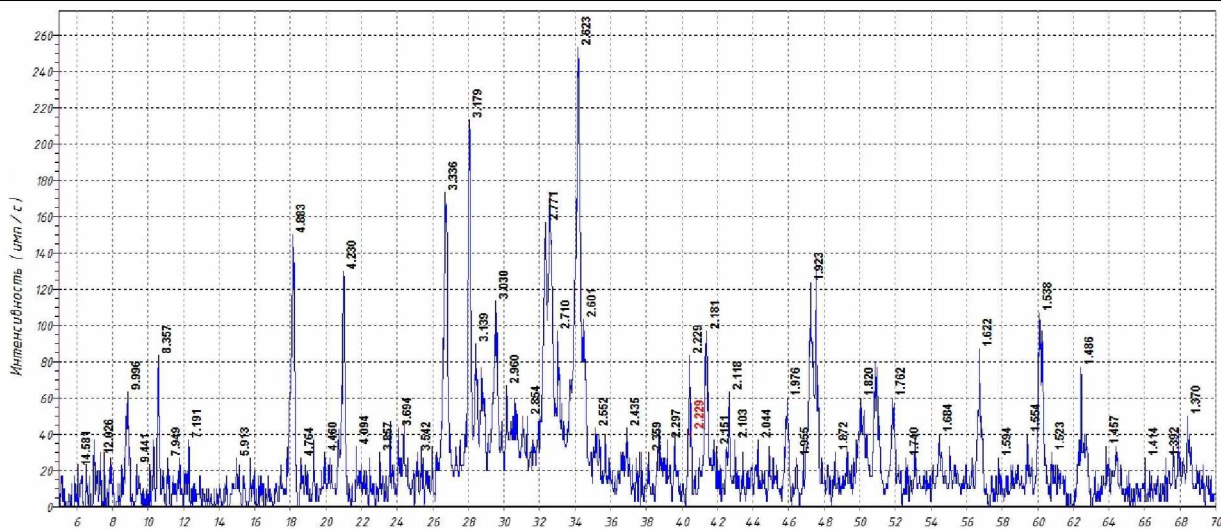


Рис. 8. Рентгенограмма цементного камня без добавок в возрасте 28 суток

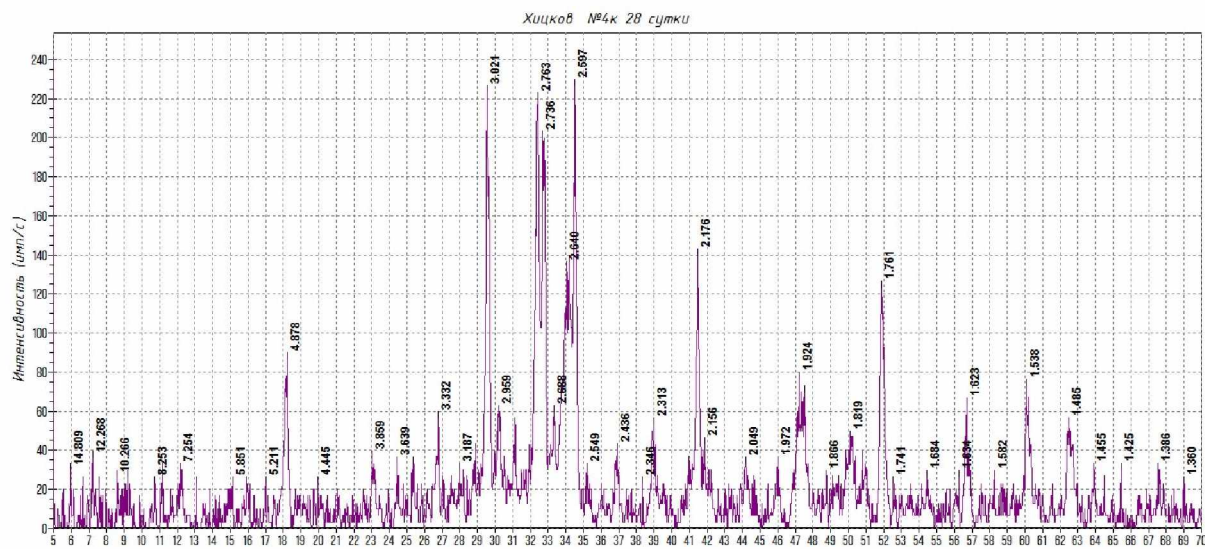


Рис. 9. Рентгенограмма цементного камня с добавкой, включающей 4 % монтмориллонитовой глины и 0,8 % АСЕ 430 в возрасте 28 суток

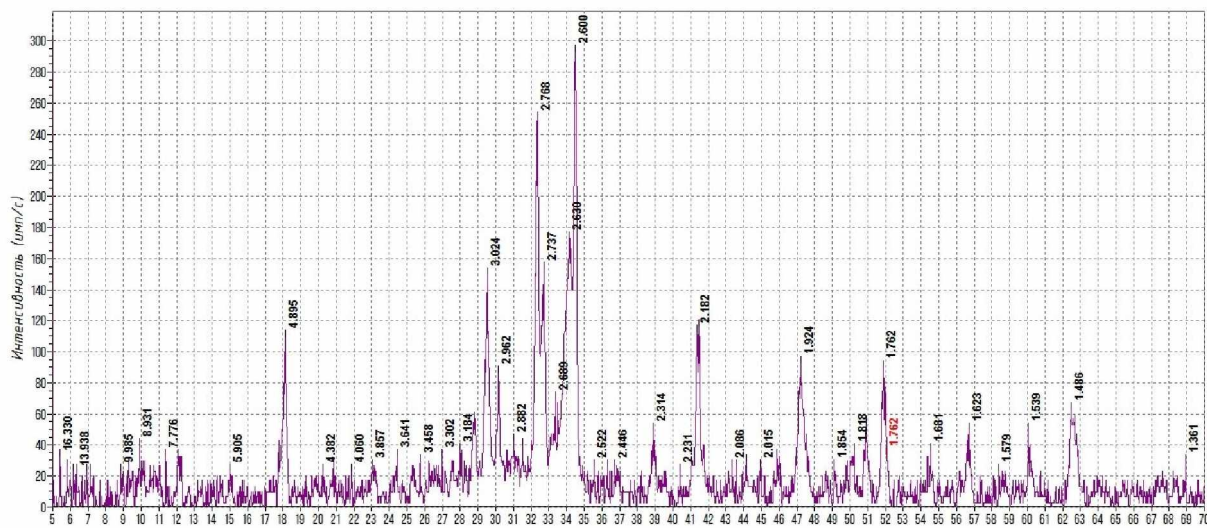
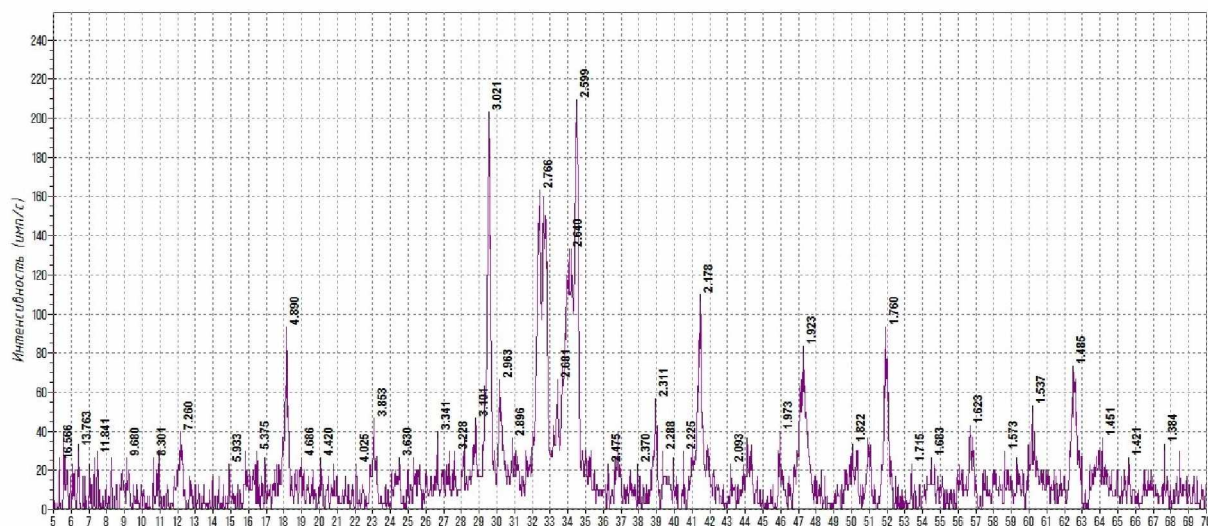


Рис. 10. Рентгенограмма цементного камня с добавкой, включающей 4 % гидрослюдистых глин и 0,8 % АСЕ 430 в возрасте 28 суток





**Рис. 11. Рентенограмма цементного камня с добавкой, включающей 4 % каолиновой глины и 0,8 % ACE 430 в возрасте 28 суток**

и глинистых разного генезиса (рис. 9–11) формируются аморфизированными гидратными фазами, имеющими порядок в одной плоскости. Это подтверждают интенсивные отражения на рентенограммах с  $d/n = 3,024; 2,96; 2,76; 2,73; 2,18$  Å. Кроме этого, цементный камень содержит в пониженных количествах гидроксид кальция пластинчатого строения с  $d/n = 4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,48; 1,45$  Å.

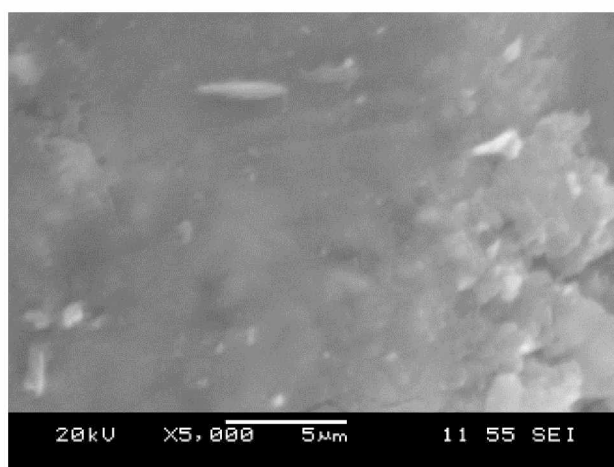
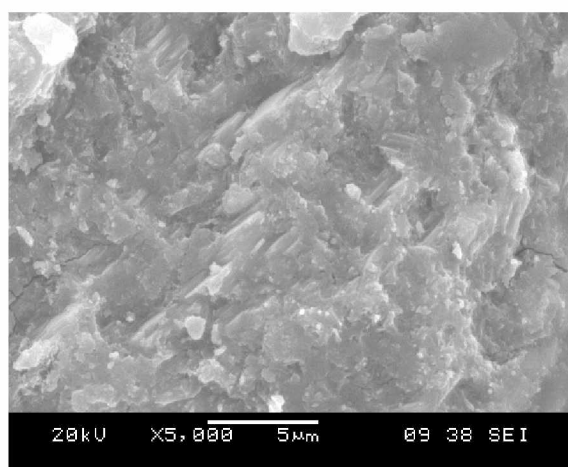
Снимки с электронной микроскопии (рис. 12) подтверждают данные рентгеновского анализа о влиянии поликарбоксилатного суперпластификатора на аморфизацию структуры цементного камня.

### Заключение

Наиболее негативное воздействие на свойства цементного теста и камня оказывают глины монтмориллонитовой группы. Пески с месторождений, где они содержатся, необходимо дополнительно промывать. В противном случае, невымытые пески, содержащие до 2 % монтмориллонитовых

глин, повлекут за собой повышенный расход поликарбоксилатного суперпластификатора и снижение прочности до 25 %, что не допустимо даже при производстве рядовых бетонов.

Применение невымытых песков, содержащих до 2 % глинистых частиц, состоящих из каолинита или гидрослюд, практически не снижает прочность бетона и эффективность использования поликарбоксилатных суперпластификаторов, что позволяет применять такие пески при производстве даже высокофункциональных бетонов. Однако для обеспечения высокой эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов при производстве бетонов, особенно высокофункциональных, необходимо применять мытые пески. Отметим, что согласно ГОСТ 26633–2015 «Бетоны тяжёлые и мелкозернистые» содержание пылевидных и глинистых частиц в мелком заполнителе для высокопрочных бетонов (класс В60 и выше) не должно быть более 2 % по массе.



**Рис. 12. Снимки цементного камня в электронном микроскопе**  
 а) без добавок; б) с добавкой 0,8 % ACE 430 и 4 % каолиновой глины

Также следует иметь в виду, что в соответствии с ГОСТ 26633–2012 «Бетоны тяжёлые и мелкозернистые» слоистые силикаты, такие как монтмориллонит и гидрослюда, относятся к основным вредным примесям, которые снижают прочность и долговечность бетона. Такие частицы слабо сцепляются с цементным камнем, а их слоистая структура легко расщепляется при механических нагрузках, что понижает прочность бетона. Они являются как бы затравками роста трещин, где при нагрузке неизбежна концентрация напряжений. По этой причине ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ» строго ограничивает содержание таких частиц в песке до 2 % по массе.

В ходе исследования дополнительно выявлено, что введение поликарбоксилатных суперпластификаторов способствует формированию структуры цементного камня из аморфизированных высокоосновных гидросиликатов кальция, отличающихся повышенной стойкостью и, как следствие, долговечностью.

#### Литература

1. Hirata, T. A cement dispersant. JP Patent 84, 2022, 1981, S59–018338.
2. Lei, L. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance / L. Lei, J. Plank // *Cement and Concrete Research*. – 2012. – V. 42, № 10. – P. 1299–1306.
3. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers / C.Z. Li, N.Q. Feng, Y.D. Li, R. Chen // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – V. 35, № 5. – P. 867–873.
4. Plank, J. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated polyethylene glycol side chain / J. Plank, K. Pollmann, N. Zouaoui, P.R. Andres, C. Schaefer // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – V. 38, № 10. – P. 1210–1216.
5. Liu, S. Swelling inhibition by polyglycols in montmorillonite dispersions / S. Liu, X. Mo, C. Zhang // *J. Dispers. Sci. Technol.* – 2004. – V. 25, № 1. – P. 63–66.
6. Plank, J. Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into  $C_3A$  hydrate phases and the role of sulfate present in cement / J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F. v. Hossle, W. Seidl // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – V. 40, № 1. – P. 45–57.
7. Plank, J. Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides / J. Plank, Z. Dai, P.R. Andres // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – P. 3614–3617.
8. Chemical admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability / J. Plank, E. Sakai, C.W. Miao et al. // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – V. 78. – P. 81–99.
9. Xiong, L. Effect of typical clay upon the dispersion performance of polycarboxylate superplasticizer / L. Xiong, G. Zheng, Y. Bi, C. Fu // *International Conference on Materials, Environmental and Biological Engineering (MEBE 2015)*. – Atlantis Press, 2015. – P. 226–229.
10. Вовк, А.И. Суперпластификаторы в бетоне: анализ химии процессов / А.И. Вовк // *Технология бетонов*. – 2007. – № 3. – С. 2–3.
11. Вовк, А.И. Гидратация трехкальциевого алюмината  $C_3A$  и смесей  $C_3A$ -гипс в присутствии ПАВ: адсорбция или поверхностное фазообразование? / А.И. Вовк // *Коллоидный журнал*. – 2000. – Т. 62, № 1. – С. 31–38.
12. Вовк, А.И. Механизм адсорбции суперпластификаторов на силикатных и алюминатных компонентах портландцемента / А.И. Вовк // *Коллоидный журнал*. – 2000. – Т. 62, № 3. – С. 303–308.
13. Цементные тяжёлые бетоны для строительства скоростных автомобильных дорог / Л.Я. Крамар, А.И. Кудяков, Б.Я. Трофимов, К.В. Шуляков // *Вестник ТГАСУ*. – 2017. – № 4 (63). – С. 147–158.
14. Рамачандран, В. Наука о бетоне: физико-химическое бетоноведение / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Бодуэн; пер. с англ. Т.И. Розенберг, Ю.Б. Ратиновой; под ред. В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1986. – 278 с.
15. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
16. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента / И.М. Иванов, Д.В. Матвеев, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура»*. – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 42–49.

**Хицков Андрей Андреевич**, выпускник-магистр кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), andwon74@gmail.com

**Иванов Илья Михайлович**, аспирант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), ivanov.im@bk.ru

**Крамар Людмила Яковлевна**, доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kramar-l@mail.ru

**Кирсанова Алёна Андреевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kiss421@mail.ru

**Зимич Вита Васильевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), zimichvv@susu.ru

Поступила в редакцию 6 ноября 2018 г.

## INFLUENCE OF VARIOUS CLAY PARTICLES ON EFFECTIVENESS OF POLYCARBOXYLATE SUPERPLASTICIZER AND PROPERTIES OF CEMENT STONE

A.A. Hickov, andwon74@gmail.com

I.M. Ivanov, ivanov.im@bk.ru

L.Ya. Kramar, kramar-l@mail.ru

A.A. Kirsanova, kiss421@mail.ru

V.V. Zimich, zimichvv@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Influence of impurities of clay minerals from sands on the efficiency of polycarboxylate superplasticizers, the properties of cement paste and stone was studied. For the study, the sands of various deposits of the Chelyabinsk region were taken, which contained various clay minerals: montmorillonite, hydromica and kaolin. Research results of phase composition of the clay are presented in this article.

The study was performed using modeling cement stone of concrete and was carried out using mathematical planning of the experiment, where the main factors were: the amount of superplasticizer from 0 to 0.8% and the amount of clayey from 0 to 4 %. The effect of these factors on fluidity was assessed by slump test of the cement paste, and influence on strength and porosity by cubic samples of cement stone with an edge of 20 mm. The study of the phase composition of clay impurities from sands and the structural features of the obtained cement stone was carried out using derivatography, X-ray phase analysis and electron microscopy.

It has been established that the strength of the cement stone and effectiveness of the polycarboxylate superplasticizer more reduce the clay mineral montmorillonite, and clay minerals containing hydromica or kaolinite do not significantly affect these parameters. Therefore, sands with clay impurities up to 2 % consisting of hydromica or kaolinite are permissible to be used in order to obtain even high-performance concrete. However, to ensure high efficiency of polycarboxylate superplasticizers, increased strength and durability of concrete on cement binders, it is recommended to use washed sands or sands with clay content less than 1 %.

Additionally, it was revealed that the polycarboxylate superplasticizer contributes to the formation of the structure of cement stone from amorphous highly basic calcium hydrosilicates, which are characterized by increased durability and, consequently, durability.

*Keywords: polycarboxylate superplasticizer, sand, clay particles, montmorillonite, hydromica, kaolinite, cement paste, cement stone, cement stone structure, high-performance concrete.*

### References

1. Hirata T. [A Cement Dispersant]. JP Patent 84, 2022, 1981, S59–018338.
2. Lei L., Plank J. [A Concept for a Polycarboxylate Superplasticizer Possessing Enhanced Clay Tolerance]. *Cement and Concrete Research*, 2012, vol. 42, no. 10, pp. 1299–1306. DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.07.001
3. Li C.Z., Feng N.Q., Li Y.D., Chen R. [Effects of Polyethylene Oxide Chains on the Performance of Polycarboxylate-Type Water-Reducers]. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, no. 5, pp. 867–873. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.04.031
4. Plank J., Pollmann K., Zouaou N.I., Andres P.R., Schaefer C. [Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Polyethylene Glycol Side Chain]. *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38, no. 10, pp. 1210–1216. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.01.007
5. Liu S., Mo X., Zhang C. [Swelling Inhibition by Polyglycols in Montmorillonite Dispersions]. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2004, vol. 25, no. 1, pp. 63–66. DOI: 10.1081/dis-120027669
6. Plank J., Zhimin D., Keller H., Hossle F.V., Seidl W. [Fundamental Mechanisms for Polycarboxylate Intercalation into C<sub>3</sub>A Hydrate Phases and the Role of Sulfate Present in Cement]. *Cement and Concrete Research*, 2010, vol. 40, no. 1, pp. 45–57. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.08.013
7. Plank J., Dai Z., Andres P.R. [Preparation and Characterization of New Ca-Al-Polycarboxylate Layered Double Hydroxides]. *Materials Letters*, 2006, vol. 60, pp. 3614–3617. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.03.070
8. Plank J., Sakai E., Miao C.W., Yu C., Hong J.X. [Chemical Admixtures – Chemistry, Applications and their Impact on Concrete Microstructure and Durability]. *Cement and Concrete Research*, 2015, vol. 78, pp. 81–99. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.016
9. Xiong L., Zheng G., Bi Y., Fu C. [Effect of Typical Clay upon the Dispersion Performance of Polycarboxylate Superplasticizer]. *International Conference on Materials, Environmental and Biological Engineering (MEBE 2015)*. Atlantis Press Publ., 2015, pp. 226–229. DOI: 10.2991/mebe-15.2015.54



10. Vovk A.I. [Superplasticizers in Concrete: Analysis of Process Chemistry]. *Tekhnologiya betonov* [Concrete Technology], 2007, no. 3, pp. 2–3. (in Russ.).
11. Vovk A.I. [Hydration of Tricalcium Aluminate  $C_3A$  and Mixtures of  $C_3A$ -Gypsum in the Presence of Surfactant: Adsorption or Surface Formation?]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2000, vol. 62, no. 1, pp. 31–38. (in Russ.).
12. Vovk A.I. [Adsorption Mechanism of Superplasticizers on Silicate and Aluminate Components of Portland Cement]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2000, vol. 62, no. 3, pp. 303–308. (in Russ.).
13. Kramar L.Ya., Kudyakov A.I., Trofimov B.Ya., Shuldyakov K.V. [Cement Heavy Concrete for the Construction of Highways]. *Vestnik TGASU* [Bulletin TGASU], 2017, no. 4 (63), pp. 147–158. (in Russ.).
14. Ramachandran V., Fel'dman R., Boduen Dzh. *Nauka o betone: fiziko-khimicheskoye betonovedeniye* [Concrete Science: Physico-Chemical Concrete Science]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986. 278 p.
15. Gorshkov V.S. Timashev V.V., Savel'yev V.G. *Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv: uchebnoye posobiye* [Methods of Physico-Chemical Analysis of Binders]. Moscow, High School Publ., 1981. 335 p.
16. Ivanov I.M., Matveyev D.V., Orlov A.A., Kramar L.Ya. Influence of Water-Cement Ratio and Superplasticizers on the Heat Release, Cement Hydration and Hardening Processes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction and Architecture*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 42–49. (in Russ.). DOI: 10.14529/build170206

Received 6 November 2018

---

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Влияние различных глинистых частиц на эффективность поликарбоксилатного суперпластификатора и свойства цементного камня / А.А. Хицков, И.М. Иванов, Л.Я. Крамар и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2019. – Т. 19, № 1. – С. 40–51. DOI: 10.14529/build190106

#### FOR CITATION

Hickov A.A., Ivanov I.M., Kramar L.Ya., Kirsanova A.A., Zimich V.V. Influence of Various Clay Particles on Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizer and Properties of Cement Stone. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2019, vol. 19, no. 1, pp. 40–51. (in Russ.). DOI: 10.14529/build190106

---