

Т. Є. Марків*, Х. С. Соболев, З. Я. Бліхарський**, О. М. Гуняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра автомобільних шляхів,
*кафедра будівельного виробництва,
** кафедра будівельних конструкцій та мостів

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ З ДОБАВКОЮ ЦЕОЛІТІВ

© Марків Т. Є., Соболев Х. С., Бліхарський З. Я., Гуняк О. М., 2015

Досліджено вплив природного цеоліту та повітровтягувальної добавки на властивості розчинових сумішей та затверділих будівельних розчинів різного конструкційно-технічного призначення. Показано, що під час введення природного цеоліту дещо підвищується водопотреба розчинових сумішей та зменшується розшарування. Проведено оптимізацію розчинових сумішей з добавкою цеоліту та повітровтягувальної добавки. Графічною інтерпретацією встановлено, що найвищими міцнісними показниками характеризуються розчини, які містять 8 мас.% цеоліту та 0,1 мас.% повітровтягувальної добавки. Розчинова суміш володіє покращеними технологічними властивостями за середньої густини 1940 кг/м³. Розроблені будівельні розчини характеризуються зниженими деформаціями зсідання та підвищеною стійкістю до поперемінного заморожування та розморожування. Результати досліджень свідчать, що раціональні технічні рішення під час проектування складів будівельних розчинів дають змогу одержати розчинові суміші із заданими технологічними параметрами, а затверділі будівельні розчини з необхідною проектною міцністю, покращеними експлуатаційними властивостями та підвищеною довговічністю.

Ключові слова: цеоліт, повітровтягувальна добавка, зсідання, морозостійкість, довговічність.

The paper investigates the impact of natural zeolite and air-entraining agent on the properties of mortar mixtures and hardened mortars of different functional application. It is shown that the introduction of natural zeolite slightly increase water demand of mortar mixtures and reduced segregation. Optimization of mortar mixture with the addition of zeolite and air-entraining agent was carried out. Graphical interpretation of obtained results reveals that the highest strength parameters show mortar containing 8 wt.% of zeolite and 0,1 wt.% of air-entraining agent. This mortar mixture has improved technological properties with an average density of 1940 kg/m³. Developed mortars characterizes by a lower shrinkage and higher resistance to freezing and thawing cycles in comparison with mortars without zeolite and air-entraining agent. Studies revealed that rational technical solutions for mortar design allowed to obtain a mixture with targeted technological parameters and hardened mortars with the required design strength, improved performance and increased durability properties.

Key words: zeolite, air-entraining agent, shrinkage, frost resistance, durability.

Постановка проблеми

Будівельні розчини є одними з найбільш використовуваних матеріалів у будівництві та залежно від конструктивно-технологічного призначення та умов експлуатації будівель та споруд застосовують для кам'яної та цегельної кладки стін, замонолічування стиків під час монтажу збірних залізобетонних конструкцій, влаштування стяжок, штукатурних та інших видів оздоблювальних робіт [1]. Для виконання таких робіт головно застосовують розчини, в яких як в'язучу речовину використовують енергоємні та дорогі портландцементи загальнобудівельного призначення, процес виробництва яких супроводжується викидами значної кількості шкідливих речовин, що можуть негативно впливати на навколишнє середовище [2]. Треба зазначити, що

загальний обсяг викидів CO₂ світовою цементною промисловістю досягає 7 % [3]. Тому одним із способів зменшення негативного впливу виробництва цементу на навколишнє середовище є часткова заміна портландцементу активними мінеральними добавками під час виробництва будівельних матеріалів і виробів без погіршення їхніх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Серед відомих мінеральних добавок пуцоланової природи активності – промислові відходи (шлаки, золи) та природні пуцолани (пемза, діатоміт, цеоліт) [4]. Цеоліт становить особливий інтерес, оскільки є легкодоступним із значними покладами та, незважаючи на яскраво виражену кристалічну структуру, володіє прекрасною пуцолановою активністю.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

На сучасному етапі розвитку будівництва звертають значну увагу на будівельний розчин, що зумовлено потребами людей у вищій комфортності приміщень та архітектурній виразності споруд, а також за індивідуальної забудови з використанням цегли. Отримання будівельного розчину із заданими властивостями досягається регулюванням його складу та структури [5]. Цеоліт, який у деяких країнах широко використовується в будівельній галузі, відіграє важливу роль серед промислових сировинних матеріалів завдяки фізичній структурі та хімічним властивостям. Дослідження М. А. Саницького, Х. С. Соболя та ін. [4], П. В. Кривенка та ін. [6] свідчать, що, як і інші пуцоланові матеріали, такі як мікрокремнезем та зола винесення, природний цеоліт містить діоксид кремнію, який внаслідок пуцоланової реакції взаємодіє з Ca(OH)₂ продуктом гідратації цементу, з утворенням гідросилікатів кальцію, які вдосконалюють порову мікроструктуру цементної матриці та підвищують довговічність будівельних матеріалів та виробів [7]. Згідно з [8] використовуючи природний цеоліт, у бетонах та розчинах може досягатися вища міцність, ніж у портландцементних. Крім цього, застосування цеолітів дає змогу запобігти лужній та сульфатній корозії [9].

Треба зазначити, що прості розчини на основі традиційних портландцементів, як правило, розшаровуються, що створює труднощі під час мурувальних та оздоблювальних робіт, а на поверхні затверділих розчинів можуть з'являтися тріщини, пов'язані з підвищеними деформаціями зсідання. Для уникнення цих негативних явищ необхідні сучасні раціональні технічні та рецептурні рішення. Обов'язковою складовою рецептури таких розчинів можуть бути повітровтягувальні добавки. Введення активних мінеральних добавок як замінників портландцементу, так і хімічних повітровтягувальних у будівельний розчин дає змогу не тільки покращити техніко-економічні, але і технологічні показники розчинових сумішей. Дослідженнями [10] встановлено, що під час введення цеоліту дещо зростає водопотреба та зменшується розшарування, а також водовідділення суміші за рахунок збільшення в'язкості розчинової суміші. Результати досліджень Білім [3] свідчать, що введення цеоліту до 10–20 мас.% в різні терміни тверднення позитивно впливає на міцність та морозостійкість будівельних розчинів. Водночас стверджується, що для забезпечення підвищеної стійкості будівельного розчину до попереминого заморожування та відтаювання необхідно обов'язково вводити повітровтягувальні добавки. Згідно з даними М. А. Саницького та ін. [11], Р. Ф. Рунової та ін. [5] введення повітровтягувальних добавок призводить до покращення технологічних властивостей розчинових сумішей та теплофізичних показників затверділих розчинів.

Мета та задачі досліджень

Метою роботи є оптимізація складів будівельних розчинів з добавкою природного цеоліту Сокирницького родовища (Україна) та дослідження властивостей розчинової суміші та затверділого розчину.

Методи досліджень і матеріали

У дослідженнях використано портландцементи ПЦ II/A-III-400 та СЕМ I 32,5 R, а також цеолітовий туф, який характеризується високим вмістом мінералу кліноптилоліту. Хіміко-мінералогічний склад портландцементного клінкеру та хімічний склад цеоліту наведено в табл. 1. Хімічні склади досліджували рентгеноспектрометром ARL 9800 XP.

**Хіміко-мінералогічний склад портландцементного клінкеру
та хімічний склад цеоліту**

Назва матеріалу	Вміст оксидів, мас. %								Хімічний склад, мас. %			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF
Клінкер	22,04	4,85	3,59	65,10	1,44	0,49	0,09	1,05	19,0	59,0	6,8	10,9
Цеоліт	75,34	8,77	1,30	4,6	0,55	0,05	1,22	2,41	–	–	–	–

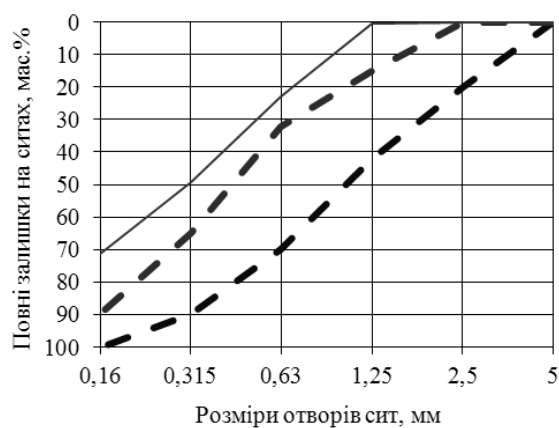
Фізико-механічні властивості портландцементів визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-188, ДСТУ Б В.2.7-185, ДСТУ Б В.2.7-187 та EN 196. Результати наведені в табл. 2.

Таблиця 2

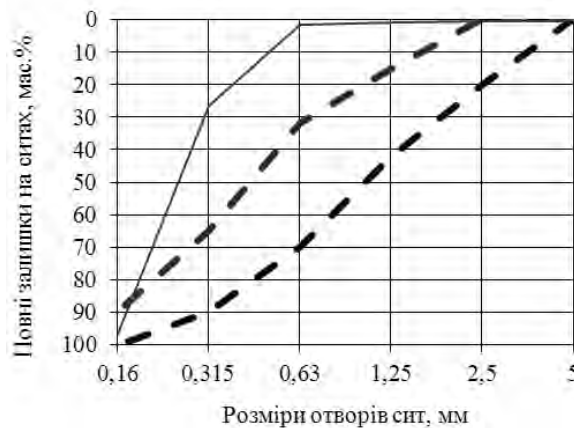
Фізико-механічні властивості портландцементів

Тип портландцементу	Питома поверхня, м ² /кг	Залишок на ситі A ₀₀₈ , %	НГТ, %	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб	
				поч.	кін.	7	28
ПЦ П/А-Ш-400	360	4,6	27,0	140	200	29,2	42,1
СЕМ І 32,5 R	390	0,8	27,0	180	240	24,0	48,5

Визначення зернового складу, насипної густини цеоліту та властивостей піску проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-232. Зерновий склад цеоліту наведено на рис. 1, а. Насипна густина цеоліту становить 850 кг/м³. Крива розподілу зерен піску за розмірами наведена на рис. 1, б. Насипна густина, пустотність піску становлять 1418 кг/м³ та 46,4 % відповідно. Вміст пилюватих та глинистих частинок – 2,2 %.



а



б

Рис. 1. Крива розподілу зерен за розмірами цеоліту (а) та піску (б)

Для зменшення розшарування будівельного розчину використано повітровтягувальну комерційно доступну добавку. Оптимізовано склади будівельних розчинів методом експериментально-статистичного моделювання. Визначення міцності будівельних розчинів виконано згідно з ДСТУ Б В.2.7-239:2010. Морозостійкість розчинів визначали згідно з PN-88/B-06250. Деформації зсідання визначали, використовуючи призми розміром 40×40×160 мм. Три зразки були приготовлені та витягнуті з форми через 24 годин після формування і перебували в приміщенні за температури 20 ± 2 °С і відносній вологості 50 ± 4 %. Довжина зразків визначалася з використанням компаратора, починаючи з віку 24 год після формування і тривала 56 діб.

Результати досліджень

Для визначення оптимального вмісту компонентів у складі запроєктованих розчинових сумішей марки за легковкладальністю П8 та марки за міцністю розчину на стиск М100 проведено математичне планування експерименту. Запроєктовано склади будівельних розчинів і встановлено витрату матеріалів на 1 м³ розчинової суміші: Ц = 320 кг/м³, П = 1300–1400 кг/м³, номінальний склад за масою Ц:П = 1:4,1–4,4. Для визначення оптимального вмісту цеоліту (x₁) та повітровтягувальної добавки (ПВД, x₂) у будівельному розчині проведено дослідження у заданому інтервалі зміни кількісного співвідношення впливаючих факторів цеоліту (0, 8, 16 мас.%) та повітровтягувальної добавки (0, 0,1, 0,2 мас.%) на функцію відгуку, а саме міцність у віці 3, 7 та 28 діб.

Дослідженнями встановлено, що будівельні розчини без цеоліту та повітровтягувальної добавки розшаровуються. Введення цеоліту супроводжується незначним збільшенням водопотреби розчину, але водночас дещо зменшується його розшарування. Введення цеоліту та повітровтягувальної добавки призводить до коливання середньої густини розчинової суміші в межах 1840 до 2170 кг/м³ та покращує технологічні властивості. Графічна інтерпретація одержаних результатів (рис. 2) свідчить, що найвищими міцнісними показниками як через 7, так і 28 діб характеризуються розчини, що містять 8 мас.% цеоліту та 0,1 мас.% повітровтягувальної добавки.

Математичний опис процесу подано рівняннями регресії:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2; \quad (1)$$

$$Y_3 = 4,85 - 0,35X_1 - 0,26X_2 + 0,05 X_1X_2 - 0,68 X_{12} - 0,93 X_{22}; \quad (2)$$

$$Y_7 = 6,48 - 0,55 X_1 - 0,33X_2 + 0,05 X_1X_2 - 0,78 X_{12} - 0,43 X_{22}; \quad (3)$$

$$Y_{28} = 11,65 - 0,77 X_1 - 0,78X_2 - 0,18 X_1X_2 - 0,73 X_{12} - 0,68 X_{22}. \quad (4)$$

Аналіз отриманих коефіцієнтів регресії свідчить, що вплив кількості добавки на міцність розчину у ранньому віці тверднення залежить більшою мірою від першого фактору, тобто від вмісту природного цеоліту, оскільки коефіцієнт b_1 більший за b_2 за абсолютною величиною. Значення коефіцієнту b_{12} показують, що сумісна дія цеоліту та повітровтягувальної добавки на кінетику набору міцності є позитивною порівняно з ефективністю дії окремо введених добавок.

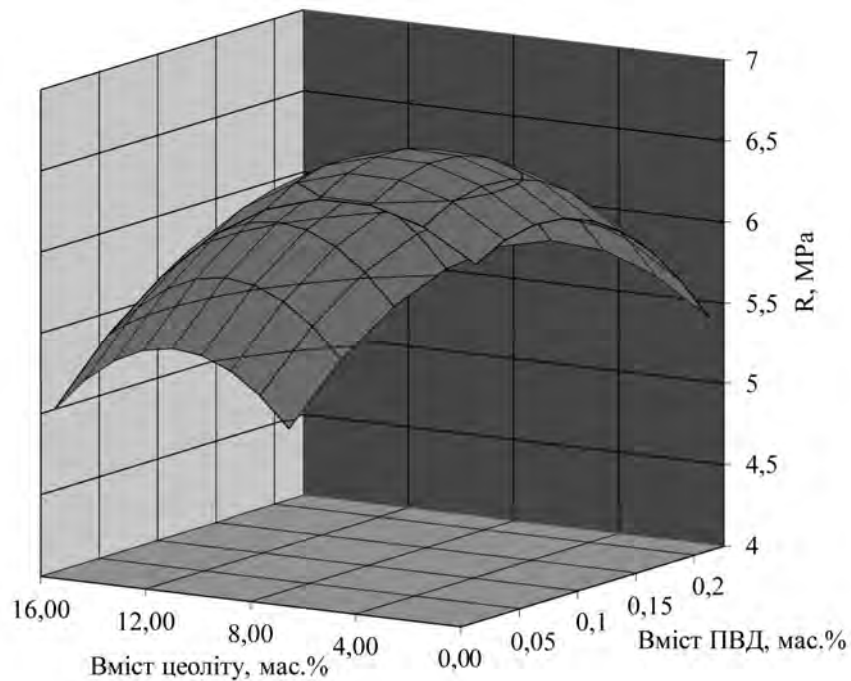
Оптимальні та контрольні склади будівельних розчинів, які використовувалися в дослідженнях експлуатаційних властивостей, наведені в табл. 3.

Таблиця 3

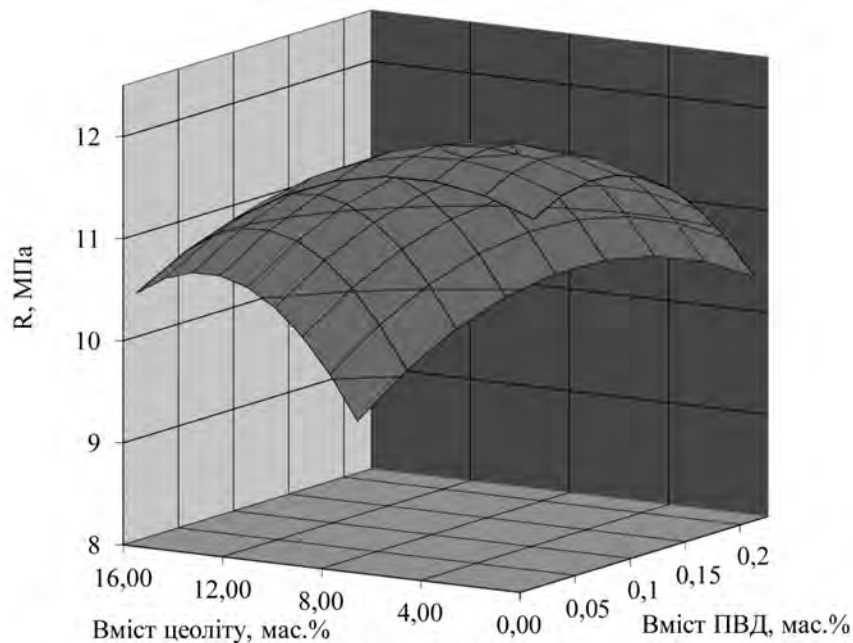
Склади будівельних розчинів

Умовні позначення	Портланд-цемент, кг/м ³	Природний цеоліт, кг/м ³	Природний цеоліт, мас.%	Повітровтягувальна добавка, мас.%	Пісок, кг/м ³
NZ0	320	0	0	–	1400
NZ8	295	25	8	–	1400
NZ0SN	320	0	0	0,1	1300
NZ8SN	295	25	8	0,1	1300

Важливе місце серед властивостей будівельних розчинів належить деформаціям зсідання, які впливають на якість та довговічність будівельних матеріалів. Під час тверднення розчинів спостерігається деяка зміна об'єму, яка виникає внаслідок низки причин, зокрема об'ємні зміни в результаті хімічних реакцій і фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час тверднення цементу на рівні мікроструктури будівельного розчину та зміни розмірів зразків під час висихання на повітрі і набухання у воді. За значних деформацій виникають шкідливі напруження, котрі можуть призвести до утворення тріщин та поступового руйнування розчину.



a



б

Рис. 2. Поверхні відгуку міцності цементно-піщаних розчинів через 7 (а) та 28 (б) діб тверднення

Як видно з рис. 3, будівельний розчин з добавкою цеоліту характеризується дещо меншими деформаціями зсідання. Це зумовлено вдосконаленням порової структури внаслідок того, що використаний цеоліт добре вписується в загальну гранулометрію суміші, доповнюючи нестачу зерен, які мають крупність, проміжну між цементом і піском та, незважаючи на кристалічну структуру, природний цеоліт володіє прекрасною пуцолановою активністю, що дає можливість використовувати його як додатковий цементувальний матеріал, без погіршення фізико-механічних властивостей будівельного розчину.

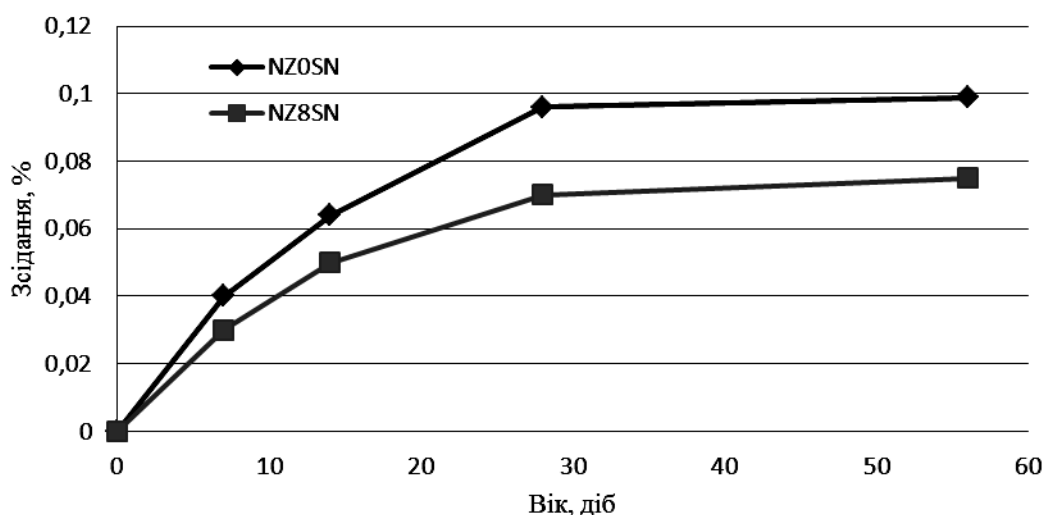


Рис. 3. Деформації зсідання будівельних розчинів

Довговічність будівельних розчинів також залежить від їхньої морозостійкості. На морозостійкість можуть впливати багато факторів, серед яких, головню, величина водоцементного відношення, щільність укладки, вид і мінералогічний склад портландцементу. Руйнування затверділого розчину під дією від'ємних температур пов'язано з проникненням води в пори і капіляри. Вода замерзає, збільшується в об'ємі на 9 % і руйнує стінки пор, зумовлюючи появу внутрішніх напружень, тріщин. Багаторазове поперемінне заморожування і відтаювання в насиченому водою стані сприяє розвитку цих негативних процесів і може в результаті зруйнувати матеріал.

Використання в будівельних розчинах такого пористого матеріалу, як цеоліт, потребує обов'язкового дослідження морозостійкості. Як видно з результатів випробувань (табл. 4), будівельний розчин NZ8 з добавкою цеоліту характеризується дещо меншим спадом міцності як після 35, так і після 50 циклів заморожування та відтаювання. Це зумовлено тим, що CSH гель, який утворюється внаслідок пуцоланової реакції зменшує капілярну пористість цеолітовмісного розчину.

Як видно з табл. 4, введення повітровтягувальних добавок дає можливість підвищити стійкість будівельних розчинів до поперемінного заморожування та розморожування більше як на 50 циклів. Спад міцності через 100 циклів поперемінного заморожування та розморожування для будівельного розчину NZ0SN досягає 8,9 %, тоді як для NZ8SN – 5,8 %. Підвищена стійкість будівельного розчину NZ8SN зумовлена раціональним поєднанням цеоліту та ефективних повітровтягувальних добавок, внаслідок чого відбувається модифікування та вдосконалення мікроструктури будівельного розчину і підвищення його експлуатаційних властивостей.

Таблиця 4

Міцність будівельних розчинів при випробуванні на морозостійкість

Позначення розчинів	Цикли поперемінного заморожування та розморожування	Міцність розчинів, МПа		Зниження міцності розчинів порівняно з контрольними, що не піддавалися заморожуванню та розморожуванню, %
		Не піддавалися заморожуванню та розморожуванню	Після заморожування та розморожування	
NZ0	35	11,9	9,6	-19,3
	50	12,5	9,5	-24,0
NZ8	35	12,3	11,3	-8,1
	50	13,3	11,0	-17,3
NZ0SN	50	12,5	12,0	-4,8
	100	13,5	12,3	-8,9
NZ8SN	50	13,2	12,8	-3,0
	100	14,5	13,6	-5,8

Висновок

Рациональні технічні рішення під час проектування складів будівельних розчинів різного конструкційно-технічного призначення, а також використання природного цеоліту і повітровтягувальних добавок, дають можливість одержати розчинів суміші із заданими технологічними параметрами, а затверділі будівельні розчини з необхідною проектною міцністю, покращеними експлуатаційними властивостями та підвищеною довговічністю. Такі розчини є ефективні під час виконання мурувальних, монтажних, штукатурних та оздоблювальних робіт.

1. Гоц В. І. Бетони і будівельні розчини. – К. : ТОВ УВПК, 2003. – 472 с. 2. Mehta P. K. *Greening of the concrete industry for sustainable development. Concr Int* 2002;24:23–8. 3. Bilim C. *Properties of cement mortars containing clinoptilolite as a supplementary cementitious material. Constr Build Mater* 2011;25:3175–80. 4. Модифіковані композиції цементу : навч. посібник / М. А. Саницький, Х. С. Соболев, Т. Є. Марків. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с. 5. Технологія модифікованих будівельних розчинів / Р. Ф. Рунова, Ю. Л. Носовський. – К. : КНУБіА, 2007. – 256 с. 6. Будівельне матеріалознавство // під ред. П. В. Кривенка. – К. : ТОВ УВПК “Ексоб”, 2004. – 704 с. 7. Ikotun BD, Ekolu S. *Strength and durability effect of modified zeolite additive on concrete properties. Constr Build Mater* 2010;24:749–57. 8. Canpolat F., Yilmaz K., Köse M. M., Sümer M., Yurdusev M. A. *Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. Cement Concrete Res* 2004;34:731–5. 9. Janotka I., Števíla L. *Effect of bentonite and zeolite on durability of cement suspension under sulfate attack. ACI Mater J* 1998;96:710–5. 10. Canpolat F., Yilmaz K., Köse M. M., Sümer M., Yurdusev M. A. *Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. Cement Concrete Res* 2004;34:731–5. 11. Мікроструктура та міцність будівельних розчинів з комплексними модифікаторами / Саницький М. А., Кротивницька Т. П., Марків Т. Є. // *Будівельні матеріали та виробн.* – 2010. – № 1 (60). – С. 6–9.

Цей документ виготовлений за фінансової підтримки Європейського Союзу у межах Програми транскордонного співробітництва Польща–Білорусь–Україна 2007–2013. Відповідає за суть цієї публікації тільки Національний університет “Львівська політехніка” і він не відображає позиції Європейського Союзу.