

М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, І. М. Гев'юк, М. В. Котів
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра будівельного виробництва

БЕТОНИ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕОЛІТВМІСНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ

© Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М., Котів М. В., 2016

Розроблено принципово нову концепцію створення бетонів поліфункціонального призначення шляхом використання композиційних цеолітвмісних портландцементів з оптимізованим розподілом частинок та їх модифікування хімічними добавками. Встановлено, що оптимальний вміст високодисперсних добавок цеоліту та вапняку забезпечує одержання композиційного цеолітвмісного портландцементу з високою міцністю у ранньому віці. Наведено результати технологічних властивостей бетонних сумішей і фізико-механічних характеристик бетонів на основі композиційних цеолітвмісних портландцементів. Показано, що синергічне поєднання мінеральних добавок різних груп за суттєвого зменшення вмісту високоенергоємної клінкерної складової в композиційних цеолітвмісних портландцементях дозволяє покращити реологічні характеристики і забезпечує прискорення кінетики набору міцності в'язучого та бетонів багатофункціонального призначення на їх основі. Методом математичного планування експерименту досліджено вплив витрати портландцементу та добавки пластифікуючої дії на властивості бетонних сумішей та бетонів за критеріями міцності та пористості. Показано, що введення полікарбоксилатних добавок нового покоління створює можливість одержання самоущільнювальних бетонів на основі композиційних цеолітвмісних портландцементів. Модифіковані бетонні суміші застосовано для монолітного бетонування, виготовлення колон і перемичок, влаштування наливних підлог і перекриттів.

Ключові слова: бетони поліфункціонального призначення, композиційні цеолітвмісні портландцементи, модифікатори, технологічні властивості, міцність.

It was developed fundamentally new concept of creation of multifunctional purpose concretes using composite zeolite-containing Portland cements with optimized particle distribution and modification by chemical admixtures. It was established that the optimal content of fine zeolite and limestone additives provides obtaining of composite zeolite-containing Portland cement with high strength at early age. The results of technological properties of concrete mixtures, physical and mechanical properties of concretes based on composite zeolite-containing Portland cement are presented. It is shown that a synergistic combination of mineral additives of different groups with substantial reduction of high energy-consumption clinker component in the composite zeolite-containing Portland cements allows to improve rheological properties and provides acceleration of strength increase of binder and multifunctional purpose concretes on its basis. Investigated the influence of amount of Portland cement and additives of plasticizing effect on the properties of concrete mixtures and concretes by criteria of strength and porosity by the method of mathematical planning of experiment. It is shown that the addition of polycarboxylate admixture of new generation makes it possible to obtain self-compacting concretes based on composite zeolite-containing Portland cements. The modified concrete mixtures were used for monolithic concreting, production of columns and lintels, installation of self-leveling floors and ceilings.

Key words: multifunctional purpose concretes, composite zeolite-containing Portland cements, modifying admixtures, technological properties, strength.

Вступ. За допомогою бетону як конструкційного матеріалу можна вирішувати комплекс найскладніших завдань у будівництві. Водночас у секторі будівництва надзвичайно гостро стоїть завдання впровадження засад сталого розвитку. Це передбачає створення технічних передумов, що становлять основу для розроблення та впровадження дієвих заходів покращення енергетичної ефективності будівельних технологій згідно з вимогами до охорони довкілля із врахуванням особливостей повного циклу життя виробів та об'єктів. Характерно, що бетон має низький вуглецевий слід, тобто на тонну бетону виділяється в 2–10 разів менше CO_2 порівняно з такими традиційними будівельними матеріалами, як цегла, скло та сталь. Тим не менше, величезні обсяги використання бетону спричиняють те, що на його виробництво припадає близько 3–8 % антропогенних викидів CO_2 в усьому світі [1]. Потенціал скорочення емісії, пов'язаний з ефективністю бетонів, значною мірою визначається виробництвом цементу. При цьому через використання цементів у бетонах розробляються нові способи впливу на створення низькоемісійної господарки, що у результаті сприяє її інноваційності.

Постановка проблеми. На сучасному етапі розвитку будівництва для забезпечення потреб ринку виникає гостра необхідність підвищення якості бетонів та розширення їх функціонального призначення. Значною мірою цього досягають в разі проектування бетонів як композиційних матеріалів, що відрізняються складністю структури, кількістю та характером компонентів, особливостями міжфазової поверхні, формування якої визначається проявом адитивних або синергетичних ефектів і має безпосередній вплив на експлуатаційні властивості матеріалу. Багатокомпонентність складу дозволяє ефективно управляти процесами структуроутворення цементуючої матриці бетону та отримувати бетони з наперед заданими властивостями. При цьому ключову роль у бетонах відіграють мінеральні добавки, серед яких значне поширення отримали такі техногенні відходи, як доменні гранульовані шлаки, зола-винесення ТЕС та ін. Разом з тим значного потенціалу зниження енергоємності цементу і бетону досягають також завдяки добавкам природного походження. При введенні до бетону активних мінеральних добавок та наповнювачів виявляється їх суттєвий вплив як на міцність бетону, так і на залежність технологічних факторів бетонної суміші [2].

Водночас, розроблення принципово нової концепції створення високоякісних та екологічних бетонів з використанням високоефективних комплексних хімічних добавок та мультимодальних композиційних цементів з оптимізованим розподілом частинок завдяки введенню високодисперсних мінеральних добавок різного генезису за суттєвого зменшення вмісту високоенергоємної клінкерної складової дає змогу перевершити відомі аналоги за критеріями енергоємності при збереженні невідновлюваних матеріальних ресурсів та зменшенні викидів шкідливих речовин в атмосферу і відповідає стратегії сталого розвитку в будівництві [3].

Аналіз останніх джерел і публікацій. Аналіз теоретичних і експериментальних досліджень в напрямку створення матеріалів з високими експлуатаційними властивостями та довговічністю свідчить про доцільність синтезу в цементуючій матриці бетону лужних алюмосилікатів, аналогічних природним мінералам з групи цеолітів [4]. Висока активність цеолітових туфів (велика група мінералів – водних алюмосилікатів натрію та кальцію з підкласу каркасних силікатів) із зв'язування вапна та гіпсу в гідратні фази свідчить про можливість ефективного використання природних цеолітів у цементних [5–7]. Дослідженнями [8] показано, що використання 4–8 мас. % цеолітових туфів призводить до зростання міцності бетону у пізніші терміни тверднення. Водночас наявність каналів у структурі мінералів цеолітової групи, а також висока пористість цеолітових туфів спричиняють підвищення водопотреби цеолітвмісних цементів та бетонів на їх основі, що може негативно впливати на будівельно-технічні властивості, зокрема атмосферо- та морозостійкість [9]. Тому для практичного використання цеолітових туфів як добавки до бетонів виникає необхідність проведення комплексного аналізу впливу фізико-хімічних характеристик цеолітів на властивості цементуючих систем. Значні резерви зниження енергоємності та зменшення вмісту вуглецевого сліду в'яжучих на основі алітових портландцементних клінкерів забезпечує перехід до композиційних цементів з підвищеним вмістом активних мінеральних добавок

гідравлічної та пуцоланічної дії [6]. Проектування складу композиційних портландцементів передбачає оптимальне комбінування клінкеру, активних мінеральних добавок та наповнювачів для одержання в кінцевому результаті в'язучого з необхідними фізико-механічними показниками. Введення природної пуцолани та карбонатних добавок разом з доменним гранульованим шлаком до складу композиційного портландцементу дає змогу підвищити його активність завдяки оптимізації гранулометричного складу [10, 11]. З іншого боку, одним із основних напрямків вирішення проблем збірного та монолітного залізобетону на сучасному рівні є фізико-хімічне модифікування властивостей бетонної суміші та затверділого бетону за допомогою комплексних поліфункціональних добавок, які за рахунок синергічного поєднання спричиняють більш ніж один ефект позитивної дії.

Тому для подальшого розвитку ресурсо- та енергозберігаючих технологій у будівельній галузі актуальними є бетони на основі мультимодальних композиційних цементів з такими натуральними складниками, як природні цеоліти, вапняк та ін., при цьому наперед задані властивості таких низькоенергоємних будівельних композитів значною мірою забезпечуються за рахунок їх модифікування комплексними хімічними добавками поліфункціональної дії.

Метою роботи є розроблення бетонів поліфункціонального призначення з використанням модифікованих композиційних цеолітвмісних портландцементів, які забезпечують покращені будівельно-технічні властивості виробів при мінімізації енерговитрат та викидів вуглекислого газу на їх виготовлення.

Методи досліджень і матеріали. Для проведення досліджень використано портландцементи ПЦ І-500Р-Н, ПЦ ІІ/А-Ш-400Р-Н, ПЦ ІІ/А-П-400Р-Н, ПЦ ІІ/Б-К-400Р-Н ПАТ “Івано-Франківськцемент” на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу (мас. %: C_3S – 60,42; C_2S – 13,62; C_3A – 7,06; C_4AF – 12,32). Як активні мінеральні добавки використано доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату (в сумі CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 становлять 92–96 мас. %; поглинання $CaSO_4$ з насиченого розчину – 231,4 мг/г), цеоліти Сокирницького родовища (вміст активного SiO_2 – 70–75 %). Як карбонатний мікронаповнювач застосовано вапняк Дубівецького родовища (вміст $CaCO_3$ – 95 мас. %). Для покращення властивостей бетонних сумішей та бетонів використано пластифікатор на основі лігносульфонатів технічних Vianmix 38, суперпластифікатор полікарбоксилатного типу MasterGlenium ACE 430, а також добавки пластифікувально-повітровтягуювальної дії ProconPave та гідрофобізуючої дії CHRYSO®Fuge C. Для виготовлення бетонів поліфункціонального призначення застосовували кварцові піски Ясинецького ($M_k=1,31$) та Жовківського ($M_k=2,0$) родовищ, щебеневий відсів фракції 2–5 мм, гранітний щебінь фракції 5–20 мм.

Фізико-механічні та будівельно-технічні властивості композиційних цеолітвмісних портландцементів і бетонів на їх основі визначали згідно з чинними стандартами та загальноприйнятими методиками. Вплив модифікаторів на властивості бетонних сумішей і бетонів досліджували за методами експериментально-статистичного моделювання з використанням дисоціативно-крокового методу оптимізації.

Результати досліджень. Ефективність дії мінеральних добавок у складах композиційних цементів зростає з підвищенням їх дисперсності. Методом лазерної гранулометрії встановлено, що максимум на диференційній кривій розподілення частинок пуцолани ($S_{пт}=1,2$ м²/г) та вапняку ($S_{пт}=0,96$ м²/г) за розмірами становить відповідно 38 та 9 мкм. Високі дисперсність та поверхнева енергія добавки природного цеоліту забезпечує зростання коефіцієнта поверхневої активності відповідно до 12,46 мкм⁻¹об. %, що в 3,1 разу вище порівняно з високодисперсною фракцією (до 1 мкм) портландцементу ПЦ І-500. Для портландцементу з додаванням природного цеоліту ПЦ ІІ/А-П-400 ($S_{пт}=4500$ см²/г) спостерігається зростання водопотреби на 10–15 %, при цьому процеси тужавіння прискорюються на 20 хв, об'ємний коефіцієнт водовідділення становить 11 %. Для композиційного цеолітвмісного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-400 ($S_{пт}=3600$ см²/г)

НГТ=29,8 % терміни тужавіння становлять: початок – 130 хв, кінець – 190 хв, об'ємний коефіцієнт водовідділення 16 %. Оптимальний вміст високодисперсних добавок цеоліту та вапняку забезпечує одержання ПЦ II/Б-К-400 з підвищеною міцністю у ранньому віці ($R_{ст2}=25,2$ МПа).

Дослідженнями фізико-механічних властивостей цеолітвмісних портландцементів ПАТ “Івано-Франківськцемент” встановлено відповідність вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010. При випробуванні згідно з EN 196 композиційний портландцемент відповідає класу СЕМ II/В-М 32,5R, для якого фактична границя міцності на стиск через 2 та 28 діб становить відповідно 20,0 та 35,7 МПа. Згідно з EN 197-1 цеолітвмісний портландцемент належить до цементів з низькою теплою гідратації СЕМ II/В-М 32,5R-LH (185,7 Дж/г). Зменшення вмісту клінкерної складової в портландцементі ПЦ II/Б-К-400 забезпечує зниження питомих викидів CO_2 на тону виробленого цементу в 1,46 разу, тобто цеолітвмісний портландцемент ПЦ II/Б-К-400 належить до композиційних екоцементів. Синергічне поєднання мінеральних добавок різних груп із зменшенням вмісту високоенергоємної клінкерної складової в цеолітвмісному портландцементі ПЦ II/Б-К-400 дає змогу покращити реологічні характеристики і забезпечує прискорення кінетики набору міцності в'язучого та бетонів багатофункціонального призначення на його основі за рахунок раціонального проектування щільної цементуючої матриці, що забезпечує підвищення довговічності бетонів, а особливо при експлуатації в умовах агресивного сульфатного середовища.

При переході до портландцементів II типу необхідно враховувати, що основним фактором, що обмежує вміст мінеральних добавок, є гранично допустиме зниження міцності, особливо в ранні терміни тверднення. Як видно з рис. 1, дрібнозернисті бетони (Ц:П=1:3; В/Ц=0,39) на основі портландцементів II типу характеризуються сповільненою кінетикою набору ранньої міцності. Водночас для дрібнозернистого бетону на основі модифікованого цеолітвмісного портландцементу ПЦ II/А-П-400 показник ранньої міцності становить 32 МПа, що в 1,5 разу більше порівняно з ПЦ II/А-Ш-400. При цьому його міцність через 90 діб тверднення перевищує міцність бетону на основі ПЦ I-500 і становить 58,1 МПа. Слід зазначити, що для дрібнозернистого бетону на основі композиційного цеолітвмісного портландцементу ПЦ II/Б-К-400 в період 28–90 діб тверднення спостерігається приріст міцності на 11,4 % порівняно з дрібнозернистим бетоном на основі ПЦ II/А-Ш-400.

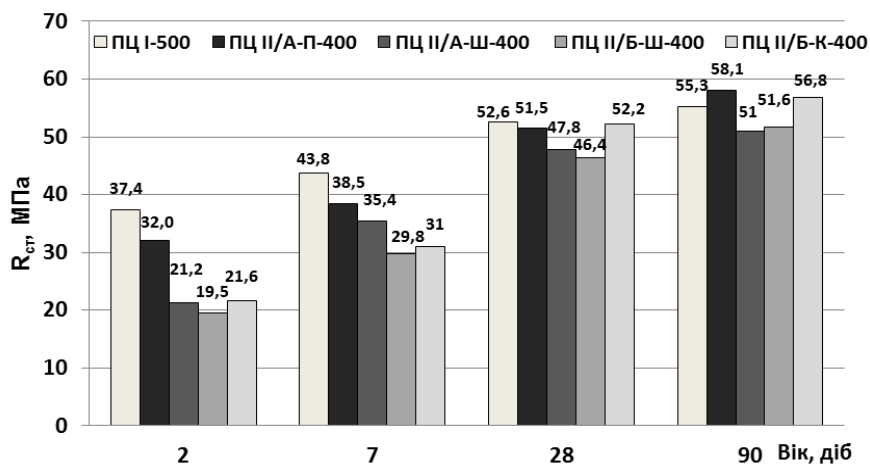


Рис. 1. Міцність на стиск дрібнозернистого бетону (Ц:П=1:3; В/Ц=0,39) на основі портландцементів ПАТ “Івано-Франківськцемент”

Можливість широкого використання цеолітвмісних портландцементів у технології будівельного виробництва значною мірою визначається властивостями важких бетонів на їх основі. Для покращення легковкладальності бетонних сумішей та властивостей бетонів використовували добавку Vianmix 38 пластифікуючої дії (0,5 мас. %). Для модифікованих бетонних сумішей на основі портландцементів ПЦ I-500, ПЦ II/А-Ш-500, ПЦ II/А-П-400, ПЦ II/Б-К-400 (Ц:П:Щ=1:1,37:2,7; Ц=430 kg/m^3) марки за консистенцією S4 середня густина знаходиться в межах

2360–440 кг/м³. Найвищим показником марочної міцності ($R_{c28}=60,0$ МПа) характеризується модифікований бетон на основі ПЦ І-500. Характерно, що в подальші терміни тверднення міцність такого бетону зростає менш інтенсивно, а через 56 діб тверднення показник міцності бетону практично не змінюється і становить 60,4 МПа. Модифіковані бетони на основі цеолітвмісних портландцементів ПЦ П/А-П-400 і ПЦ П/Б-К-400, незважаючи на сповільнену кінетику набору ранньої та марочної міцностей порівняно з бетоном на основі ПЦ І-500, характеризуються більш суттєвим приростом міцності в період після 28 діб тверднення. При цьому для бетону на основі пластифікованого ПЦ П/А-П-400 досягається клас за міцністю С35/45, характерний для бетону на основі ПЦ П/А-Ш-500. Приріст міцності модифікованих бетонів на основі ПЦ П/А-П-400 і ПЦ П/Б-К-400 в пізніший період тверднення відбувається за рахунок пуцоланічної взаємодії в неклінкерній частині цементної матриці бетону на основі композиційних цеолітвмісних портландцементів.

Для визначення впливу добавки пластифікуючої дії Vianmix 38 на властивості бетонних сумішей та бетонів виконані експериментальні дослідження відповідно до плану двофакторного тривірневого експерименту, як змінні фактори якого вибрано витрату ПЦ П/А-П-400 ($X_1=300; 350; 400$ кг/м³) і кількість Vianmix 38 ($X_2=0; 0,7; 1,4$ мас. %). За результатами досліджень одержані рівняння регресії міцності на стиск через 7 (Y_{Rct7}), 28 (Y_{Rct28}), 180 (Y_{Rct180}) діб та пористості через 28 (Y_{pct28}) діб тверднення бетону:

$$Y_{Rct7} = 17,34 + 1,65 X_1 + 2,52 X_2 - 0,22 X_1^2 - 1,32 X_2^2 - 0,07 X_1 X_2;$$

$$Y_{Rct28} = 28,63 - 2,96 X_1 + 2,91 X_2 - 0,50 X_1^2 - 1,63 X_2^2 - 0,07 X_1 X_2;$$

$$Y_{Rct180} = 35,57 + 5,66 X_1 + 3,07 X_2 + 0,03 X_1^2 + 0,18 X_2^2 + 0,5 X_1 X_2;$$

$$Y_{pct28} = 9,57 - 1,3 X_1 - 1,46 X_2 + 0,63 X_1^2 + 1,13 X_2^2 - 0,05 X_1 X_2.$$

На основі графічної інтерпретації отриманих математичних моделей одержано ефективні склади модифікованих бетонів за критеріями міцності та пористості (рис. 2). Модифіковані бетонні суміші на основі портландцементу ПЦ П/А-П-400 характеризуються такими показниками: марка за консистенцією S4 (ОК=180–190 мм), середня густина ($\rho_{сер}$) – 2340–2450 кг/м³, об'єм втягнутого повітря – 1,6 %. Показники водовідділення (0,6 %) та розчинивідділення (1 %) відповідають вимогам ДСТУ Б В 2.7-96-2000 щодо розшаровуваності бетонних сумішей. За критерієм міцності модифікованого бетону з середньою густиною 2390 кг/м³ клас С25/30 досягається при витраті 400 кг/м³ портландцементу ПЦ П/А-П-400 та 0,7 мас. % Vianmix 38. Пористість такого бетону зменшується на 40 % і досягає значень 7,5–8,0 %. Через 1 рік тверднення в нормальних умовах міцність модифікованого бетону оптимального складу збільшується на 26 % і становить 44,5 МПа.

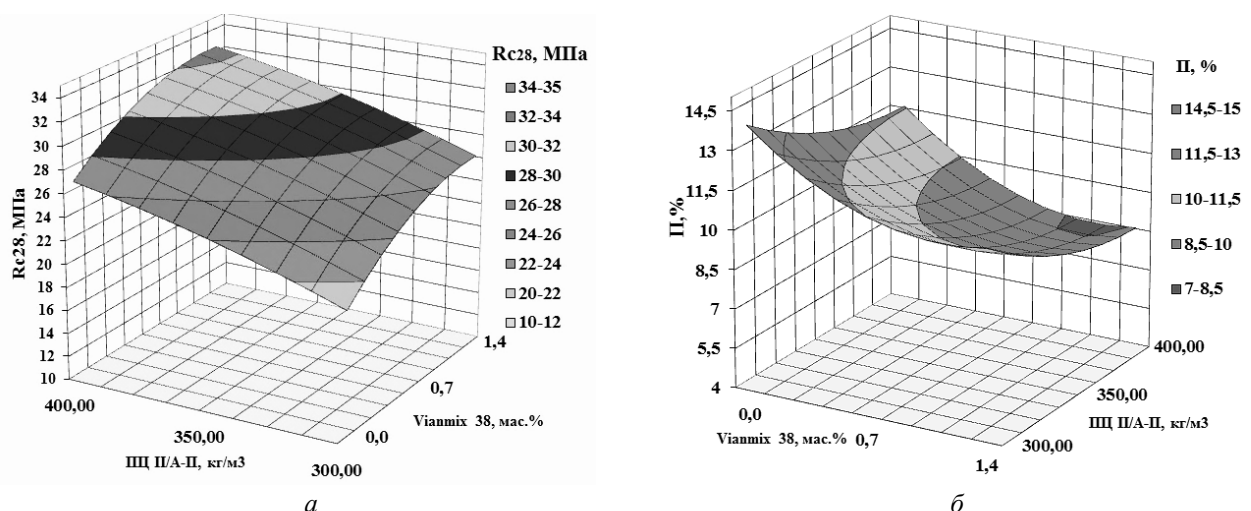


Рис. 2. Ізопараметричні діаграми зміни міцності (а) та пористості (б) бетону через 28 діб тверднення

Для зведення монолітних конструкцій, виготовлення залізобетонних виробів і конструкцій методом безвібраційного укладання високорухомих бетонних сумішей значний практичний інтерес представляє використання високотехнологічних самоущільнювальних бетонів. Введення

мінеральних добавок високої питомої поверхні (природний цеоліт і вапняк) до складу композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н дає змогу одержати однорідні бетонні суміші з низьким показником розшарування та підвищеною водоутримувальною здатністю (99 %). Оптимальна кількість суперпластифікатора MasterGlenium ACE 430 забезпечує одержання високопластичних однорідних бетонних сумішей (клас розпливу SF3) та високоміцних (клас за міцністю С 55/67) самоущільнювальних бетонів на їх основі.

Для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей і покращення якості бетонів поліфункціонального призначення на основі портландцементів ПАТ “Івано-Франківськцемент” використано добавки пластифікувально-повітровтягувальної та гідрофобізуючої дії, що дало змогу також вирішити такі технологічні завдання: забезпечення легкоукладальності та однорідності бетонних сумішей, седиментаційної стійкості, витривалості, еластичності для попередження релаксацій напружень без тріщиноутворення при запроєктованому класі за міцністю бетону. Модифіковані бетонні суміші застосовано для монолітного бетонування, виготовлення колон і перемичок, влаштування наливних підлог і перекриття, а також бетонування площадок на території ПАТ “Івано-Франківськцемент”.

Висновок. Композиційні цеолітвмісні портландцементи, модифіковані комплексними добавками пластифікувально-повітровтягувальної дії, дають змогу якнайповніше реалізувати потенційні в’язучі властивості цементної матриці в бетонах різного функціонального призначення. Системний підхід до визначення показників якості бетону на основі цеолітвмісних портландцементів дає змогу прогнозувати і направлено регулювати його властивості залежно від цілей і завдань, що вирішуються будівельниками і технологами. Цеолітвмісні портландцементи ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н та ПЦ П/А-П-400Р-Н у комплексі з полікарбоксилатними модифікаторами нової генерації гарантують високу якість бетонів поліфункціонального призначення, зокрема виготовлення бетонів класів С 8/10...С 35/45 для несучих конструкцій усіх видів будівництва, товарного бетону при зведенні монолітних конструкцій у літній період, ніздрюватих бетонів та дрібноштучних виробів. Нормований мінералогічний склад портландцементів дає можливість застосовувати їх також для виготовлення монолітних важких бетонів для підземного будівництва, спеціальних фундаментів, а також для дорожнього будівництва.

1. *The role of cement in the 2050 low carbon economy.* <http://www.cembureau.eu>. 2. *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonow nowej generacji / Z. Giergiczny, J. Malolepszy, J. Szwabowski, J. Sliwinski // Opole, 2002. – 174 p.* 3. *Sustainable Green Engineered Composites Containing Ultrafine Supplementary Cementitious Materials / M. Sanytsky, T. Kruts, T. Kropyvnytska, B. Rusyn // 14th International congress on the Chemistry of Cement. Beijing China, 13–16 October, 2015.* 4. *Kryvenko P. V., Runova R. F., Sanytsky M. A., Rudenko I. I. Alkali cements. – Kiev: Osnova, 2015. – 448 p.* 5. *Ovcharenko G. I., Svyrydo, V. L. Zeolites in buildingmaterials. – Barnaul, AltGTU, 1996. – 88 p.* 6. *Sanytsky M., Sobol Ch., Markiv T. Modified composite cements. – Lviv: Publication of Lviv Polytechnic, 2010. – 132 p.* 7. *Svidersky V.A., Tokarchuk V.V., Sokolcov V.Yu. Features curing composite cements with silicate additives of diferent origins // East-European Journal. – 2015. – № 3/11 (75). – S. 9–14.* 8. *Markiv T., Huniak O., Sobol Kh. Optimization of concrete composition with addition of zeolitic tuff / Visnyk NULP. Theory and practice of buildings. – 2014. – № 781. – S. 116–121.* 9. *Ikotun, B. D., Ekolu, S. Strength and durability effect of modified zeolite additive on concrete properties. Constr Build Mater (2009).* 10. *Geviuk I., Kropyvnytska T., Sanytsky M. Composite Portland cement with the addition of natural zeolite and limestone / Resource-economical materials, structures and buildings. – Rivne, 2015. – № 31. – S. 149–156.* 11. *The principles of sustainable development strategies in the cement industry / T. Kruts, I. Geviuk, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska // Building materials and article. – 2015. – № 3. – S. 14–17.*