

УДК 666.943

Х.С. Соболев, Т.Є. Марків*, М.А. Саницький, Г.В. Когуч**

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра хімічної технології силікатів,

*кафедра будівельного виробництва,

**студентка

ВПЛИВ АКТИВНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОДАТКІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ

© Соболев Х.С., Марків Т.Є., Саницький М.А., Когуч Г.В., 2003

Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальний склад композиційного цементу та досліджено його фізико-механічні та фізико-хімічні властивості.

The optimal composition of composite Portland cements, containing fly-ash and slag additives, have been determined by the method of mathematical planning of experiment. The physico — mechanical and physico — chemical properties of this cement was investigated.

Постановка проблеми. Важливою проблемою перспективного розвитку цементного виробництва є вирішення питань енергозбереження, в тому числі впровадження нових технологій з низьким рівнем енергозатрат [1]. Саме їх розробці і впровадженню в промисловість будівельних матеріалів приділяється велика увага. Одним з основних шляхів зменшення енергозатрат є випуск композиційних цементів. Це дозволяє економити клінкерну складову цементу за рахунок використання активних мінеральних додатків, таких як доменні гранульовані шлаки, зола-виносу ТЕС. Необхідно підкреслити, що утилізація цих відходів має важливе народно-господарське значення, яке полягає в зменшенні забруднення довкілля, збереженні невідновлюваних природних ресурсів. Все це дозволяє віднести композиційні в'язучі матеріали до ряду перспективних.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останніми роками в наукових дослідженнях приділяється значна увага застосуванню активних мінеральних додатків для зниження собівартості цементу та покращання його експлуатаційних характеристик. Багато авторів [2, 3] вивчали вплив додатків доменного шлаку та золи-виносу на фізико-механічні властивості цементних композицій, а також фізико-хімічні процеси гідратації і структуроутворення цементного каменю.

Мета роботи. Дослідження сумісного впливу активних мінеральних додатків різної природи активності (доменний гранульований шлак і зола-виносу) на властивості композиційних цементів та вивчення процесів структуроутворення таких в'язучих. У дослідженнях використовувався клінкер ВАТ “Івано-Франківськцемент”, зола-виносу Бурштинської ТЕС із вмістом 43,75 мас. % SiO_2 та 21,79 мас. % Al_2O_3 , основна маса якого подана склоподібними сферичними частинками, що проявляють пуцоланічну активність за рахунок реакційоздатних SiO_2 та Al_2O_3 і доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату із вмістом 48,2 мас. % CaO , 38,9 мас. % SiO_2 та 6,4 мас. % Al_2O_3 , який належить до активних мінеральних додатків гідравлічного типу.

Для дослідження процесів гідратації портландцементних композицій використовувалися такі методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий, термічний та електронно-мікроскопічний.

Результати досліджень. При визначенні оптимальних складів композиційних цементів з активними мінеральними додатками враховували необхідність комплексного використання сировини та побічних продуктів, а також фізико-механічних характеристик одержуваних в'язучих.

Для визначення оптимального складу композиційного в'язучого використано метод експериментально-статистичного моделювання у заданому інтервалі зміни кількісного співвідношення додатків доменного гранульованого шлаку X_1 (25,0 — 45,0 мас. %) та золи-виносу X_2 (10,0 — 20,0 мас. %). Математичну модель міцності цементів можна подати у вигляді рівняння регресії:

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

Розрахунок коефіцієнтів регресії проведений на ЕОМ Pentium II за спеціально складеною програмою мовою BASIC.

Аналіз коефіцієнтів регресії (табл. 1) свідчить, що вплив кількості додатків на водопотребу цементу залежить більшою мірою від другого фактора, тобто від вмісту золи, оскільки коефіцієнт b_1 менший за b_2 за абсолютною величиною. Значення коефіцієнтів регресії показують, що сумісна дія доменного гранульованого шлаку та золи-виносу на кінетику набору міцності у всі терміни тверднення є позитивною, порівняно з ефективністю дії окремо введених додатків.

Таблиця 1

Результати розрахунку коефіцієнтів регресії

Функції відгуку	Коефіцієнт регресії					
	b_0	b_1	b_2	B_{12}	b_{11}	b_{22}
Нормальна густина	22,47	0,03	-0,21	0,30	2,23	2,23
$R_{ст}^7$	28,17	1,53	0,60	2,00	0,13	1,33
$R_{ст}^{28}$	42,24	-1,36	-0,73	-0,30	-0,16	-1,26

Фізико-механічні випробування цементів згідно з ДСТУ Б В.2.7-46-96 свідчать, що залежно від складу і природи активних мінеральних додатків спостерігається їх різний вплив на фізико-механічні властивості в'язучих.

Одночасне введення в склад композиційних матеріалів різних за природою активності і властивостями мінеральних додатків дає можливість регулювати процеси структуроутворення таких в'язучих.

Проведеними дослідженнями встановлено (табл. 2), що у ранній період твердіння найвищою міцністю характеризуються склади, які містять мінімальний вміст активних мінеральних додатків, однак через 28 діб ця закономірність порушується і вирішальне значення в цьому випадку має вже не тільки вміст клінкеру, а вид і кількість додатків й зокрема їх співвідношення в складі композиційного цементу.

Аналіз поверхонь відгуку (рис. 1) дає можливість одержати при оптимальному співвідношенні шлак : зола = 35,0 : 15,0 мас. % максимальну міцність, що становить 43,4 МПа.

Вплив доменного шлаку і золи-виносу на фізико-механічні властивості композиційних цементів

№ складу	Склад в'язучого, мас. % *			Н. Г., %	Межа міцності на стиск, МПа, у віці, діб	
	Клінкер	Шлак	Зола		7	28
1	60,0	25,0	10,0	26,5	30,6	42,8
2	50,0	35,0	10,0	27,0	28,0	41,6
3	40,0	45,0	10,0	25,7	28,4	40,4
4	55,0	25,0	15,0	26,5	28,0	41,8
5	45,0	35,0	15,0	24,4	25,6	43,4
6	35,0	45,0	15,0	27,0	31,2	41,2
7	50,0	25,0	20,0	25,5	26,8	41,6
8	40,0	35,0	20,0	26,5	31,2	40,8
9	30,0	45,0	20,0	25,9	32,6	38,0

* 5 мас. % гіпсу.

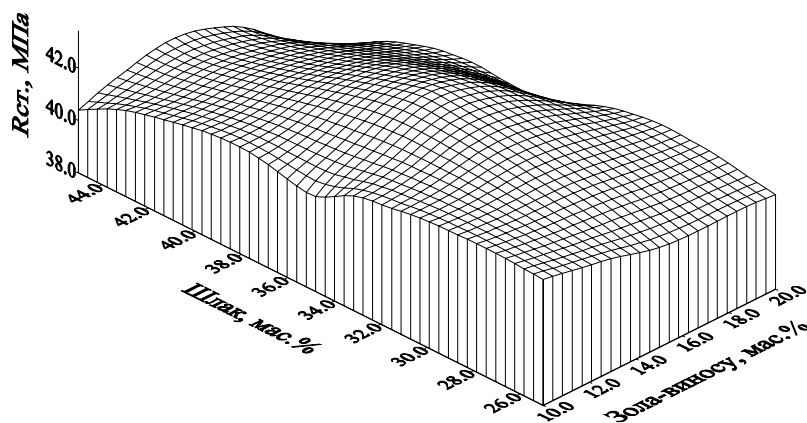


Рис. 1. Ізолінії міцності композиційного цементу, гідратованого 28 діб

Дослідження кінетики процесів гідратації і тверднення цементного каменю з мінеральними додатками мають велике значення, оскільки відкривають шлях до наукового прогнозування його довговічності.

Аналіз дифрактограм досліджених композиційних цементів (рис. 2, а) свідчить про те, що процеси їх гідратації проходять активно з утворенням основних гідратних фаз, характерних для портландцементів з мінеральними додатками. Порівняно із зразком, що містить 50 мас. % шлаку на дифрактограмі зразка з вмістом 35,0 мас. % шлаку та 15 мас. % золи-виносу спостерігаються деяке зменшення інтенсивності ліній гідроксиду кальцію. Це можна пояснити активною взаємодією мінеральних додатків з гідроксидом кальцію ($d/n = 0,49; 0,26$ нм) з утворенням гідросилікатів кальцію. Про активну структуроутворюючу роль додатків шлаку і золи в цементних системах свідчать також і збільшення інтенсивності ліній еtringіту ($d/n = 0,97$ нм; $0,55$ нм) і зменшення ліній негідратованого цементу.

Ефективність використання додатків гідравлічного типу в комплексі з додатками пуцоланічної дії підтверджена дослідженнями процесів гідrataції портландцементних композицій проведеними за допомогою термічного аналізу (рис. 2, б). Аналізуючи отримані результати, слід відзначити, що втрати маси для цементу з 50,0 мас. % шлаку становлять 12,5 %, а заміна частини шлаку золою-виносу супроводжується зменшенням втрати маси до 11,6 %, що підтверджує взаємодію між продуктами гідrataції цементу та компонентами активних мінеральних додатків.

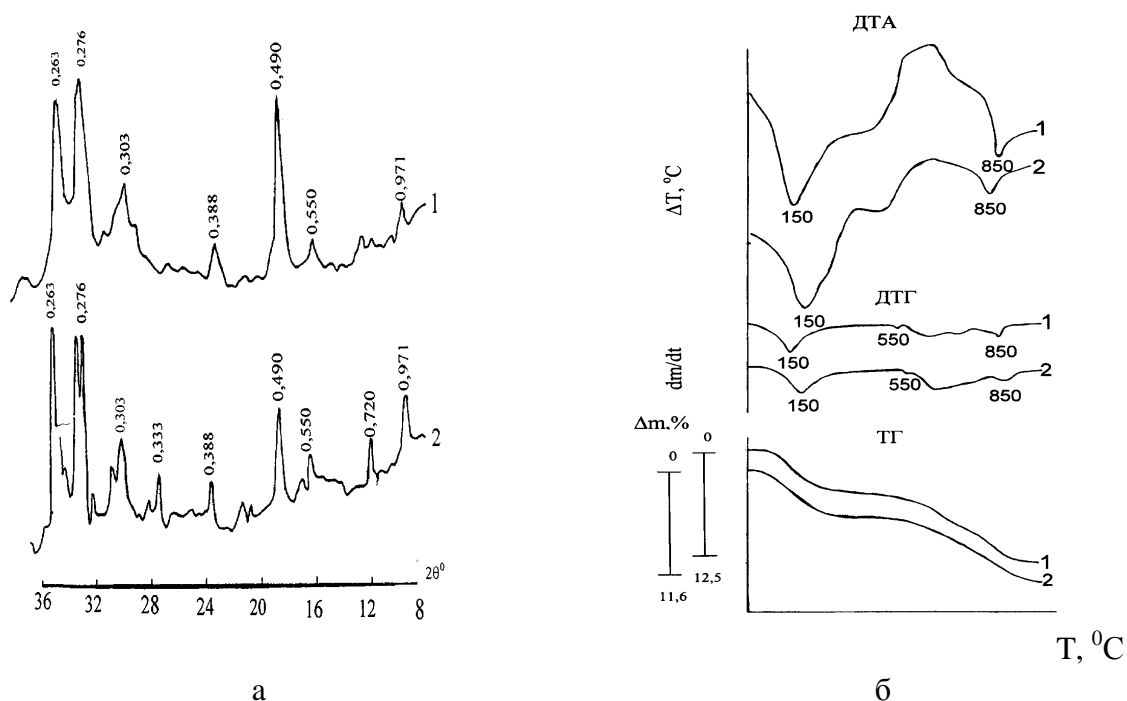


Рис. 2. Фазовий склад продуктів гідrataції композиційних цементів, гідратованих 28 діб:

1 — 45,0 мас. % клінкеру, 50,0 мас. % доменного шлаку, 5 мас. % гіпсу;
2 — 45,0 мас. % клінкеру, 35,0 мас. % доменного шлаку і 15,0 мас. % золи, 5 мас. % гіпсу

Аналіз мікроструктури цементного каменю, гідратованого 28 діб у нормальних умовах, що містить 45 мас. % клінкеру, 35,0 мас. % шлаку, 15,0 мас. % золи-виносу, 5 мас. % гіпсу свідчить про інтенсивний процес гідrataції цементних композицій. В основній масі мікроструктура представлена великою кількістю гідратних утворень (рис. 3). Деякі кристали вже добре оформлені, інші ще тільки формуються і мають вигляд дрібних голчастих або лускоподібних кристалів. На цих кристалах формуються інші і це сприяє ступінчастому росту деяких шарів гідратних утворень. Поступово із зменшенням швидкості кристалізації гідратів зона дії кристалів в напрямку перпендикулярному до поверхні розділу буде зменшуватися і вони будуть рости в іншому напрямку, стискаючись один з одним. Зростаючись, вони утворюють кристалоагрегати, які мають зернисту структуру і щільну упаковку.

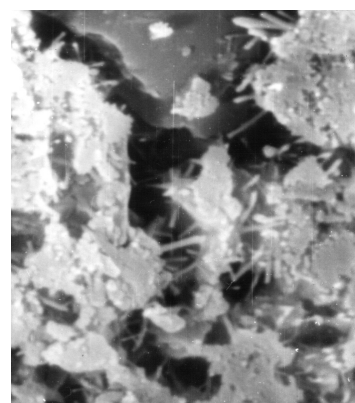
На мікрофотографіях спостерігається також деяка частина щільно упакованих гексагональних пластин, які можуть бути віднесені до гідроксиду кальцію. Характер заростання пор в цементному камені свідчить про високу ступінь гідrataції досліджуваних цементів. Гідратні утворення у вигляді тонких голчастих кристалів гідросилікату кальцію,

пластинчастих кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а також видовжених грубих кристалів еtringіту проростають в порі, сприяючи при цьому зростанню міцності каменю.

Як було зазначено вище, сумісне введення в композиційний цемент доменного шлаку і золи-виносу ТЕС призводить до підвищення міцності цементного каменю, що засвідчує взаємний вплив цих двох компонентів на процеси гідратації. Так, на мікрофотографії (рис. 3) чітко простежується грубе зерно шлаку, покриті голчастими кристалами гідратних утворень. Можна допустити, що в присутності золи, яка є джерелом активних Al_2O_3 і SiO_2 , на поверхні частинок шлаку утворюються кристали гідрогеленіту C_2ASH_8 , які кристалізуються у вигляді гексагональних пластинок і створюють додаткову кількість АFm-фаз [4].



X 6000



X 12000

Рис. 3. Мікроструктура каменю складу 45 мас. % клінкеру, 35,0 мас. % шлаку, 15,0 мас. % золи-виносу, 5 мас. % гіпсу, гідратованого 28 діб

У результаті проведених досліджень показано, що в складі композиційних цементів більш ефективною добавкою є шлак, скловидна складова якого відрізняється меншим ступенем полімеризації алюмокремнієвих тетраєдрів і більш високою реакційною здатністю порівняно з золою. Поєднання ж його разом із золою-виносу дозволяє активізувати процеси гідратації і прискорити пуцоланічну реакцію між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і мінеральними компонентами цементу.

Висновки. У результаті проведених досліджень встановлено, що важливе значення під час формування міцності композиційних цементів на основі доменних шлаків і золи-виносу має співвідношення між добавкою гідравлічного типу (доменний шлак) і добавкою пуцоланічної дії (зола-виносу). Такі цементи характеризуються оптимізованим кількісним і якісним складом, що дозволяє досягнути найбільш повної реалізації в'язучих властивостей їх складових, відкриває можливості економії цементу в бетонах і зниженню його собівартості.

1. *Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ* / Под ред. А.А. Пащенко. — К.: Вища шк., 1990. — 223 с. 2. *Тейлор Х. Химия цемента.* — М.: Мир, 1996. — 560 с. 3. *Alkali-activated portland cement binders and concrete with fly-ash additives* / М. Sanitsky, G. Shevchuk, P. Chaba, T. Markiv. — Vol. 2. — Weimar, 1997. — P. 0071—0079. 4. *Теория цемента* / А.А. Пащенко, Е.А. Мясникова, М.А. Саницький и др. / Под ред. А.А. Пащенко. — К.: Будівельник, 1991. — 169 с.