

**КОМПЛЕКСНОЕ АКТИВИРОВАННОЕ ВЯЖУЩЕЕ
ДЛЯ НЕАВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА
С ПРИМЕНЕНИЕМ МОЛОТОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА
И ИЗВЕСТКОВО-КАРБОНАТНОЙ ДОБАВКИ**

Е.А.Крылов, В.И.Мартынов, А.М. Ветох

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Вступление. Анализ современных теоретических представлений бетоноведения позволяет считать, что введение в ячеистобетонную смесь комбинированной дисперсной добавки, включающей известь и карбонат кальция, должно активно влиять на процессы структурообразования и формирования свойств бетона. Значительный интерес представляет введение комбинированной добавки в цементно-пуццолановые, например, в цементно-зольные системы, с высоким содержанием минерального наполнителя, где наиболее полно может использоваться структурирующая роль как карбонатного, так и известкового компонентов добавки. Вышеуказанная добавка в цементно-зольной бетонной смеси должна способствовать увеличению объёма гидратных новообразований, формированию кристаллизационной структуры цементного камня, долговременному обеспечению достаточной щелочности твердеющего бетона. Указанные теоретические предпосылки представляют особый интерес для бетонов с высокой степенью наполнения дисперсным пуццолановым материалом и ограниченным содержанием клинкерного фонда. [1, стр.148].

Цель исследования. Повышение физико-механических свойств и снижение себестоимости неавтоклавного конструкционно-теплоизоляционного ячеистого бетона плотностью 500кг/м^3 за счет применения комплексного вяжущего, активированного известково-карбонатной добавкой, с использованием молотого доменного шлака.

Объект исследования. Затвердевшая растворная составляющая и неавтоклавный ячеистый газобетон на комплексном вяжущем.

Предмет исследования. Физико-механические свойства комплексного вяжущего активированного известково-карбонатной добавкой и неавтоклавного ячеистого бетона на его основе, а также математические модели этих свойств.

Материалы применяемые при исследовании.

Вяжущее гидравлическое – портландцемент ПЦ I-500–D0 по ДСТУ

БВ.2.7–46 ПАО «Волынь–цемент» (г.Здолбунов); Нормальная густота цементного теста – 26%; Ранняя прочность при сжатии на 2 сутки 39,1 МПа; Начало схватывания цементного теста 120 мин., конец 180 мин.

Низкоактивное вяжущее – гранулированный доменный шлак ГДШ второго сорта, ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф.Э.Дзержинского» (г.Днепропетровск) согласно ТУ У В.2.7–27.1–05393043–113:2010; Молотый до удельной поверхности $1490\text{см}^2/\text{г}$ по прибору Р.Л.Блейна; Истинная плотность порошка – $2940\text{г}/\text{см}^3$.

Дисперсный наполнитель – зола сухого удаления Ладыжинской ТЭС. Истинная плотность – $2320\text{г}/\text{см}^3$. Удельная поверхность кислой активной минеральной добавки $2700\text{см}^2/\text{г}$ по ДСТУ БВ.2.7–188.

Карбонатный наполнитель – осадочная порода – мел природный молотый обогащенный марки ММС–2 по ГОСТ12085 ПАО «Славянский мело-известковый завод»; Остаток на сите 014 – 0,0047%.

Известь гашенная (пушонка)– $\text{Ca}(\text{OH})_2$ –93%; Влажность 1,9%; Остаток на сите 009 – 1,3%; Удельная плотность – $0,53\text{ кг}/\text{дм}^3$.

Пластифицирующая добавка – суперпластификатор «ПОЛИПЛАСТ СП–1» с ненормированным воздухововлечением.

Ускоритель твердения – хлористый кальций гранулированный. Химическая формула – CaCl_2 .

Основной материал. Известково-карбонатная добавка включает две основные фазы: CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Теоретические соображения о вероятном химическом взаимодействии во влажной среде между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 с образованием цементирующих веществ типа основного карбоната кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCO}_3$ или гидратированных карбонатов кальция были высказаны Д.И. Менделеевым, а затем А.А. Байковым и В.Н. Юнгом [2]. Прогрессивные исследования известково-карбонатных композиций выполнены А.С. Пантелеевым в МХТИ им. Д.И. Менделеева [3,4]. Им было обнаружено, что прочность растворов на карбонатной извести содержащей 30–40% активного СаО в месячном и более позднем возрасте практически такая же как и у растворов на кальциевой извести с активностью 85–90%.

Кристаллохимическая близость CaCO_3 к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ способствует фиксации зародышей гидрата на поверхности наполнителя и интенсификации кристаллообразования затвердевшего вяжущего.

Целесообразность введения карбонатного и других активных наполнителей в цементы и бетоны основана прежде всего на известных теоретических представлениях В.Н.Юнга о цементном камне, как о «микробетоне». П.П.Будников и М.И.Некрич [5], рассматривая в 1930 году возможность использования менее «концентрированного» цемента, применяли в качестве добавок карбонатные породы.

Химическое взаимодействие между карбонатными наполнителями и гидратированным цементом впервые установлено Фарраном [4]. Он исследовал поверхностные слои карбонатных заполнителей и обнаружил в них соединения, отсутствующие обычно в продуктах реакции между цементом и водой. Карбонаты кальция взаимодействуют с алюмосодержащими клинкерными минералами, образуя комплексные соединения типа $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Переход большого количества воды в состояние химически связанной, как считают А.С.Пантелеев и В.М.Колбасов, способствует более быстрому отверждению системы «цемент-наполнитель-вода». Особенно заметно это проявляется при содержании в клинкере повышенного количества алюминатных соединений.

Наиболее интенсивно гидрокарбоалюминаты кальция образуются [4] при нормальном твердении портландцементных бетонов в сроки 3–14 суток от начала твердения, т.е их возникновение следует за распадом этрингита. При нормальных условиях гидратации зафиксировано появление четко различаемых гексагональных кристаллов гидрокарбоалюмината кальция на поверхности кальцита уже через 2–3 ч. после начала гидратации. Механизм влияния карбонатного наполнителя на структурообразование и их строительно-технические свойства обусловлен как химическими, так и физико-химическими процессами. Структурообразующую роль гидроксида кальция в твердеющем цементном камне существенно повышается при введении активных минеральных добавок. При достаточном количестве пуццоланы в цементе (до 33%) концентрация извести в жидкой фазе снижается до 2 ммоль/л и ниже, что соответствует равновесной концентрации с тоберморитовыми фазами [6] в то время, как смеси с портландцементов с песком имеют концентрацию извести более 10 ммоль/л. Активные минеральные добавки, связывая гидролизную известь, должны ускорять твердение цемента [6], однако в обычных условиях этот эффект может проявиться в сравнительно поздние сроки [7] и при условии что не увеличивается водопотребность смеси. Введение активных минеральных добавок в цементы или в бетонные смеси совместно с добавками суперпластификаторов позволяет компенсировать увеличение их водопотребности и существенно повысить прочность, улучшить ряд строительно-технических свойств ячеистых бетонов.

Приведенный обзор литературных данных послужил основанием для выбора переменных факторов при проведении трехфакторного эксперимента для изучения их влияния на изменение основных реологических и физико-механических свойств газобетона неавтоклавно твердения и затвердевшей растворной составляющей.

Полные сведения о переменных факторах приведены в таблице 1.

Таблица 1

Факторы, их уровни и интервалы варьирования

Наименование фактора	Код фактора	Единица Измерения	Уровни варьирования			Интервал варьирования
			-1	0	+1	
X_1 - содержание карбоната кальция – <i>кальцит</i>	<i>K</i>	%	5	6,5	8	1,5
X_2 – содержание гидроксида кальция – <i>портландит</i>	<i>П</i>	%	0	2	4	2
X_3 - содержание хлорида кальция – <i>ускорителя твердения</i>	<i>ХК</i>	%	0	0,30	0,60	0,30

На предварительном этапе исследований были проведены эксперименты, которые позволили определить, что для получения стойкой ячеистой структуры и однородной растворной смеси диаметр текучести раствора по вискозиметру Сутгарда должен быть в пределах 220мм. При этом в эксперименте расход воды в каждой строчке плана подбирали отдельно, таким образом, чтобы для всех строк диаметр расплыва растворной смеси был постоянным и равным 220 ± 5 мм. Водопотребность растворной смеси выражали величиной водотвердого отношения (В/Т). Определяли следующие свойства: предел прочности на растяжение при изгибе и при сжатии вяжущего на 28–е сутки твердения (образцы–призмы размером 40x40x160 мм), предел прочности при сжатии газобетона на 7 и 28 сутки твердения (образцы–кубы 100x100x100мм). Результаты измерений приведены в таблице 2.

Оценка эффективности действия изученных рецептурно-технологических приёмов проводится по водопотребности растворной смеси (рис. 1) и прочности газобетона (табл. 2).

При анализе результатов основных свойств комплексного активированного вяжущего выделилась рецептура №5 и №11 с минимальным водотвёрдым отношением (37,3%) растворной смеси, в составе которой присутствует кальцит (5 или 6,5%) и ускоритель твердения хлористый кальций (0,6 или 0,3% от массы вяжущего соответственно). Прочность газобетона - 3,4МПа. При активации вяжущего дополнительно портландитом (4%) водотвердое отношение смеси для рецептур №7 и №12 увеличилось до 41,3%. Прочность газобетона выросла до 3,50МПа (при со-

держании ускорителя твердения 0,6%) и уменьшилась до 2,69МПа (ускоритель твердения 0,3%), что составляет разницу по прочности 23%. Видимо, повышенное содержание хлорида кальция в газобетоне уменьшает объём больших пор [8, стр.66].

Таблица 2

Матрица планирования эксперимента и основные свойства

№ п/п	Факторы			Водо- твердое отно- шение (В/Т)	Предел прочности при сжа- тии, МПа	Предел прочности на растяже- ние при из- гибе, МПа	Коэф. трещи- нотой- кости, % $R_p/R_{сж}$	Прочность газобетона, МПа
	X ₁	X ₂	X ₃					
	К	П	ХК					
1	-	-	-	0,379	42,3	11,7	27,8	3,10
2	+	-	-	0,382	37,8	10,0	26,5	3,33
3	-	+	-	0,410	34,4	10,7	31,1	2,79
4	+	+	-	0,422	28,5	9,5	33,5	3,53
5	-	-	+	0,377	38,9	10,1	26,0	3,38
6	+	-	+	0,385	41,4	8,6	20,8	3,24
7	-	+	+	0,413	32,4	8,4	25,9	3,50
8	+	+	+	0,402	32,0	8,6	27,0	3,38
9	-	0	0	0,394	33,1	10,6	32,0	2,55
10	+	0	0	0,392	36,2	9,0	24,8	3,39
11	0	-	0	0,373	35,6	9,4	26,5	3,40
12	0	+	0	0,413	32,4	8,9	27,4	2,69
13	0	0	-	0,412	28,9	9,2	31,9	3,17
14	0	0	+	0,392	36,1	8,7	24,2	3,20
15	0	0	0	0,393	42,3	10,8	25,5	3,08

X₁ – содержание кальцита; X₂ – содержание портландита;
X₃ – содержание ускорителя твердения.

В рецептуре, где отсутствует ускоритель твердения, прочность газобетона повышается только на 28 сутки твердения и составляет 3,53МПа, при условии, что содержание кальцита не менее 8%.

По полученной математической модели в системе Excel построены графические зависимости прочности газобетона от изучаемых переменных факторов, представленных в виде изоповерхностей на рисунке 2.

Выводы. Известково–карбонатная добавка может не только увеличивать значения прочности ячеистого бетона, но и ускорять её рост во времени, что объясняется комплексным влиянием добавки на процессы гидратации и структурообразования цементно–зольного камня в бе-

тоне. Совместное присутствие указанных добавок в ячеистобетонной смеси обеспечивает получение газобетонных изделий, при расходе основного вяжущего 250кг/м^3 , прочностью до $3,5\text{ МПа}$, что соответствует марки бетона М25, классу по прочности В2.

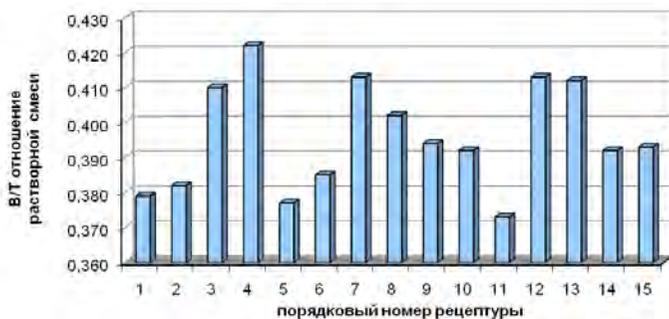


Рис.1 Водотвердое отношение при распыле растворной смеси по вискозиметру Суттарда – 220мм

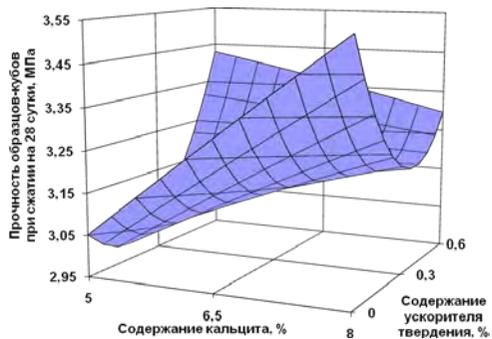
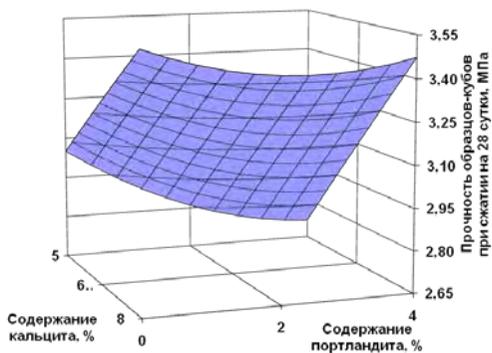


Рис. 2 Изоповерхности прочности при сжатии
газобетона в возрасте 28 суток

Summary

On the basis of selected complex activated-tion of the binder, the rheological characteristics of which are well studied, implemented a three-factor experiment on the example of mathematical models. Describes the chemical interaction between carbonate fillers and hydrated cement and the influence of lime-carbonate additives on the properties of the matrix.

Литература

1. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А. Эффективные цементно-золевые бетоны. – Ровно.: 1998. – 195с.
2. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1966. – 407с.
3. Пантелеев А.С. Цементы с микронаполнителями Сб. трудов ВХО им. Д.И.Менделеева, том VI – №6, С.362–367.
4. Пантелеев А.С., Колбасов В.Н. Цементы с минеральными добавками – микронаполнителями // Новое в химии и технологии цемента – М.: Стройиздат, 1971. – С.155–164.
5. Влияние некоторых добавок на портландцемент // Технические новости – 1930 –№17 – С.37–46.
6. Масаца Ф. Химия пуццолановых добавок и смешанных цементов / Труды VIмеждународного конгресса по химии цемента – Т.3 – М.: Стройиздат, 1976, С.209–221.
7. Кокубу И.М., Ямада Д. Цементы с добавкой золы / Шестой международный конгресс по химии цемента – Т.3 – М.: Стройиздат, 1976, С.83–94.
8. В.С.Рамачандран, Р.Ф.Фельдман, М.Коллепарди и др. Добавки в бетон: Справ. пособие / Под ред. В.С.Рамачандрана; Пер с англ. Т.И.Розенберг и С.А.Болдырева; Под ред. А.С.Болдырева и В.Б.Рафинова. – М.: Стройиздат, 1988. – 575с.