

ВПЛИВ АНІОННОЇ СКЛАДОВОЇ ЛУЖНОГО КОМПОНЕНТУ НА ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕМЕНТІВ ТА БЕТОНІВ

Петропавловський О.М., к.т.н., с.н.с.,

Пушкарь В.І., к.т.н., с.н.с.,

Вознюк Г.В., к.т.н., н.с.,

Лакуста С.О., м.н.с.

*Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського
Київського національного університету будівництва і архітектури*

Abstract. In the article shows the influence of the anionic part of the alkaline component on the alkali-activated cement-based concrete how a method of regulation setting time, rheological parameters, strength, pore structure and frost resistance.

Вступ. Результати попередніх досліджень у напрямку вивчення впливу виду аніону лужного компонента у вигляді розчину на властивості лужних бетонів [1–6] підтвердили їх високу вагомість та ефективність.

Однак з розвитком будівництва постають нові вимоги до будівельних матеріалів, а саме до технологічності, ефективності та довговічності. Дані вимоги спонукають до пошуку нових рішень та шляхів їх реалізації і при використанні шлаколуужних цементів та бетонів на їх основі. Як було відмічено [1–6] використання лужного компонента у вигляді порошку забезпечує спрощення застосування лужних цементів на ряду з портландцементами, тобто затворення відбувається водою.

Тому вивчення впливу виду аніону лужного компонента у вигляді порошку на властивості бетонів на основі шлаколуужного цементу, забезпечить розробку додаткових методів управління та прогнозування його технологічних, міцностних, структурних показників та їх морозостійкості.

Ціль роботи – розробка методів направленою управління термінами тужавлення, реологічними показниками, міцністю, пористістю та морозостійкістю бетонів на лужних цементах за рахунок зміни виду аніону лужного компонента.

Сировинні матеріали і методи досліджень. При виконанні досліджень використовували шлаколуужні цемента типу ЛЦЕМ І за ДСТУ Б В.2.7-181.

В якості алюмосилікатної складової лужних цементів використовували мелений доменний гранульований шлак ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського» за ДСТУ Б В.2.7-302 з модулем основності $M_o = 1,1$ питомою поверхнею $S_{\text{пит}} = 4500 \pm 200 \text{ см}^2/\text{г}$ за Блейном та вмістом склофази 84,0 %.

Хімічний склад доменного гранульованого шлаку представлено в табл. 1, а також вивчалася рентгенограма гранульованого доменного шлаку.

Таблиця 1 – Хімічний склад гранульованого доменного шлаку

Компонент	Хімічний склад, % за масою								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	R ₂ O	TiO ₂	В.П.П.
Гранульований доменний шлак	37,90	6,85	0,31	0,11	5,21	44,60	1,13	0,35	–

Як заповнювачі для бетонів використовували дніпровський пісок з $M_k=1,2$ та гранітний щебінь фр. 5...10 мм і 10...20 мм. В якості лужних компонентів використовували соду кальциновану безводну (Na₂CO₃) за ГОСТ 5100-85, 5-водний метасилікат натрію (Na₂SiO₃·5H₂O) за CAS 10213-79-3 (Чехія), а також їх суміш (Na₂CO₃+ Na₂SiO₃·5H₂O). Лужні компоненти до

складу цементів вводили у порошкоподібному стані. Як добавки до цементів і бетонів використовували лігносульфонат натрію (ЛСТ) - "Borresperse Na" (Норвегія) за CAS № 8061-51-6 (рН=8,5), гідрофобізуючу рідину 136-41 за ГОСТ 10834-76.

Питому поверхню меленого доменного гранульованого шлаку визначали за ДСТУ Б В.2.7-188 з використанням приладу Блейна. Визначення технологічних характеристик цементного тіста (тісто нормальної густини, терміни тужавлення) визначали за ДСТУ Б В.2.7-185. Фізико-механічні характеристики цементно-піщаних розчинів визначали за ДСТУ Б В.2.7-181 та ДСТУ Б В.2.7-187. Підбір складу бетону, до якого лужний компонент вводиться в складі цементу в сухому стані (при помелі чи змішуванні компонентів), виконували згідно з ДСТУ Б В.2.7-215.

Характеристики міцності бетонів визначали за ДСТУ Б В.2.7-214 на зразках-кубах 100×100×100 мм після нормальних умов тверднення ($t = 20 \pm 2$ °С, $W = 95 \pm 5$ %) протягом 28 діб. Морозостійкість бетонів вивчали за прискороною методикою відповідно до ДСТУ Б В.2.7-49 на зразках - кубах 100×100×100 мм. Структурні показники пористості бетонів та однорідність пор у бетонах визначали за ДСТУ Б В.2.7-170.

Результати досліджень. При застосуванні лужних компонентів в порошкоподібному стані їх вводили в склад цементів у вигляді дисперсних продуктів шляхом змішування з меленим шлаком за технологією виготовлення сухих будівельних сумішей, або безпосереднього змішування при приготуванні цементних паст, розчинів чи бетонів (технологія "D"). Отримані лужні цементы за такою технологією затворювали водою та випробовували, як і традиційні цементы (портландцементы).

В результаті виконання досліджень і отриманих характеристик (табл. 2) визначено, що використання в якості лужного компоненту порошкоподібної Na_2CO_3 , аніонна складова якої представлена CO_3^{2-} , у кількості 3,5 % і 4,5 % в складі цементів супроводжується зміною строків тужавлення та показників ТНГ (тісто нормальної густини) цементів у напрямку скорочення початку їх тужавлення з 45 хв до 20 хв відповідно та зменшення показників ТНГ з 24,75 % до 24,5%.

Таблиця 2 – Вплив аніонної складової лужного компоненту на строки початку тужавлення та ТНГ цементів

№ складу	Склад шлаколужного цементу, % за масою					ЛСТ	ТНГ (тісто нормальної густини), %	Початок тужавлення, хв	$\Sigma \text{Na}_2\text{O}$, %
	шлак	Na_2CO_3		$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$					
		кількість по солі	кількість за Na_2O	кількість по солі	кількість за Na_2O				
1	94,25	5,0	2,90	-	-	0,75	24,00	8*	2,9
2	94,75	4,5	2,60	-	-	0,75	24,50	20	2,6
3	95,25	4,0	2,30	-	-	0,75	24,50	25	2,3
4	95,75	3,5	2,16	-	-	0,75	24,75	45	2,1
6	93,25	-	-	6,0	1,80	0,75	21,00	70	1,8
7	92,75	-	-	6,5	1,92	0,75	19,75	60	1,9
8	92,25	-	-	7,0	2,04	0,75	19,50	50	2,0
9	91,25	-	-	8,0	2,40	0,75	19,25	30	2,4
10	89,25	-	-	10,0	2,90	0,75	19,00	20	2,9
11	94,25	2,0	1,20	3,0	0,90	0,75	22,50	90	2,1
12	93,75	2,0	1,20	3,5	1,00	0,75	22,25	80	2,2
13	93,25	2,0	1,20	4,0	1,20	0,75	22,00	60	2,4
14	91,25	2,0	1,20	6,0	1,80	0,75	19,50	50	3,0
15	89,25	2,0	1,20	8,0	2,40	0,75	18,00	20	3,6

*- хибне тужавлення

При подальшому збільшенні кількості Na_2CO_3 до 5,0 % строки початку тужавлення зменшуються до 8 хв., що, як визначено за методикою СТУ МВВ 23908222.019-10 «Методика виконання вимірювань хибного тужавлення цементів», обумовлено явищем «хибного тужавлення». При цьому ТНГ такого складу цементу зменшується до 24,0 %.

Така ж тенденція впливу вмісту лужного компонента на строки початку тужавлення та ТНГ спостерігається і при використанні в якості порошкоподібного лужного компонента, аніонна складова якого представлена SiO_3^{-2} ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Однак відмічено розвиток ще більшого зменшення значень ТНГ, а саме до показників 19,0...21,0 %. При цьому відмічена відсутність явища хибного тужавлення у таких цементів при однаковому загальному вмісті Na_2O , яке спостерігалось при використанні Na_2CO_3 .

В разі застосування суміші лужних компонентів $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в кількості 2,0 % + 3,5 %...2,0 % + 8,0 % початок тужавлення змінюється у межах 20...80 хв при зміні показників ТНГ у межах 18,0...22,25%.

Слід відмітити (рис. 1) прояв адитивного ефекту при використанні суміші лужних компонентів $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в напрямку розширення термінів початку тужавлення цементів в порівнянні з їх окремим використанням при однаковому вмісті за Na_2O .

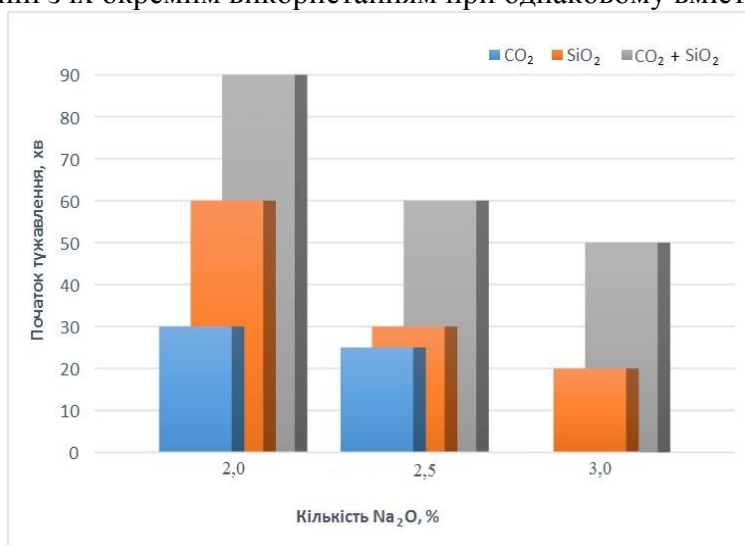


Рис. 1. Залежність початку тужавлення цементів від аніонної складової лужного компонента

Відмічено, що використання суміші лужних компонентів $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в кількості 2,0+3,0...2,0+6,0 % характеризує цемент термінами тужавлення 90...50 хв та ТНГ 22,5...19,5 %, створюючи, тим самим, умови для впровадження цього підходу при розробці бетонів з підвищеною рухливістю та життєздатністю, у т.ч. за рахунок корегування загального вмісту Na_2O в складі цементу.

При дослідженні взаємозв'язку складу лужного компонента і фізико-механічних характеристик бетонів були відібрані цементы, які відрізнялись типом лужного компонента та аніонної складової при сталому вмісті Na_2O - 2,1% та характеризувалися активністю у віці 28 діб 42,5...51,5 МПа. Характеристики цементів, прийнятих в роботу, наведені в таблиці 3.

Аналіз отриманих даних показує, що використання силікатного аніону (SiO_3^{-2}) у складі лужного компонента цементу підвищує водоредукуючий ефект на 7,0 % з одночасним підвищенням швидкості набору міцності, як у ранньому (2 доби), так і у марочному віці в порівнянні з лужним цементом, де лужний компонент представлений карбонатним аніоном (CO_3^{-2}). Визначена можливість корегування ранньої міцності цементів на Na_2CO_3 за рахунок зміни аніонної складової лужного компонента при збереженні однакової кількості Na_2O і рухливості цементно-піщаного розчину (склад № 3Ц).

Так, наприклад, для отримання лужного цементу типу ЛЦЕМ І-400 достатньо використовувати лужний компонент Na_2CO_3 , який представлений аніоном CO_3^{-2} , в кількості 3,5 % від маси цементу.

Таблиця 3 – Фізико-механічні характеристики лужних цементів

Маркування	Склад шлаколужного цементу, %				Na ₂ O, %	Почапок тужавлення, хв	В/Ц	Р.К., мм	Міцність R _{ст} /R _{зг} , МПа		
	Шлак	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	ЛСТ					2	7	28
									доба	доба	доба
1Ц	95,75	3,5	-	0,75	2,1	45	0,30	112	<u>6,90</u> 1,90	<u>26,25</u> 4,68	<u>42,50</u> 6,80
2Ц	92,25	-	7,0	0,75	2,1	50	0,28	114	<u>25,60</u> 4,45	<u>36,25</u> 8,43	<u>51,50</u> 10,50
3Ц	95,00	2,0	3,0	0,75	2,1	90	0,28	110	<u>20,30</u> 3,70	<u>33,10</u> 7,73	<u>43,00</u> 8,30

Так, наприклад, для отримання лужного цементу типу ЛЦЕМ І-400 достатньо використовувати лужний компонент Na₂CO₃, який представлений аніоном CO₂⁻², в кількості 3,5 % від маси цементу. Для отримання ЛЦЕМ І-400Р з прискореним набором ранньої міцності слід використати Na₂SiO₃·5H₂O + Na₂CO₃ в кількості 3,0 % + 2,0 % відповідно від маси цементу. Для отримання цементів типу ЛЦЕМ І-500 слід використовувати лужний компонент з SiO₃⁻² аніонною складовою.

Аналізуючи вищенаведені дані можна відмітити, що використання лужних компонентів у порошкоподібному стані дозволяє отримувати цементно-піщані розчини стандартної консистенції зі зниженою водопотребою та можливістю її корегування шляхом оптимізації складу і вмісту як самого лужного компонента, так і його аніонної складової.

Таким чином, отримані дані створюють передумови для можливості їх впровадження при розробці рухомих і високорухомих бетонних сумішей заданої життєздатності, управління структурою бетонів, їх міцності і морозостійкості (довговічності).

Для вивчення зміни характеристик бетонів, в залежності від складу лужного компонента, використовували сталий склад бетону:

ЛЦЕМ І – 425 кг/м³;

Пісок – 650 кг/м³;

Щебінь 5...10 мм – 350 кг/м³;

Щебінь 10...20 мм - 800 кг/м³;

В/Ц=0,45.

Характеристики бетонних сумішей та бетонів в залежності від складу лужного компонента наведені в табл. 4.

Таблиця 4 – Вплив аніонної складової лужного компонента на фізико-механічні характеристики шлаколужного бетону

Маркування	Тип лужного компонента у складі цементу	О.К. (осадка конуса), мм	Марка за рухливістю	Міцність, МПа, після твердіння, діб			Клас бетону
				3	7	28	
1Б	Na ₂ CO ₃	145	Р-3	-	17,8	32,0	С30
2Б	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	230	Р-5	18,7	30,0	38,8	С37
3Б	Na ₂ CO ₃ +Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	210	Р-5	21,3	28,8	33,2	С30

В результаті отриманих даних показано, що використання Na₂SiO₃·5H₂O з аніонною

складовою SiO_3^{-2} чи $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ зі аніонною складовою $\text{SiO}_3^{-2} + \text{CO}_3^{-2}$ призводить до підвищення рухливості бетонної суміші з марки Р-3 до марки Р-5 в порівнянні з використанням аніонів CO_3^{-2} у складі Na_2CO_3 без втрати міцностних показників.

Відмічено, що бетон з використанням лужного компонента в цементі у вигляді Na_2CO_3 характеризується дуже уповільненим твердінням у ранньому віці (3 доби) з інтенсифікацією набору міцності в межах 7...28 діб і досягненням міцності у марочному віці, яка відносить такий бетон до класу С30. Такий розвиток міцності бетону знижує його ефективність при використанні у монолітному будівництві і потребує корегування його рецептури чи використання технічних або технологічних прийомів для інтенсифікації набору ранньої міцності.

Зміна типу лужного компонента в напрямку заміни аніонної складової з CO_3^{-2} на SiO_3^{-2} чи використання лужного компонента з аніонною складовою $\text{SiO}_3^{-2} + \text{CO}_3^{-2}$ дозволяє отримувати бетони із високою інтенсифікацією набору ранньої міцності, яка після 3 діб твердіння досягає 48,3...64,1 % від міцності у віці 28 діб.

Як відомо [7, 8], пористість бетону пропорційна відношенню вмісту в ньому цементної складової і її пористості, яка залежить в основному від В/Ц.

Розглядаючи шлаколужні цементы, в даній роботі проведені дослідження впливу не тільки В/Ц, але і виду аніону лужного компонента на розвиток порової структури бетонів.

Відповідно до [9] для морозостійкості бетони повинні характеризуватися наступними показниками:

Сумарний об'єм пор P_n , %.....	15...20
Об'єм відкритих пор P_k , %.....	10...15
Об'єм умовно-закритих пор P_z , %.....	3...7
Показник середньої крупності пор λ'	Не більше 3
Показник однорідності пор по розмірам α	Не більше 1

Характеристики порової структури бетонів в залежності від виду аніону лужного компонента цементів (табл. 3) при сталому значенні В/Ц = 0,45 наведені в таблиці 5.

Таблиця 5 – Характеристики пористості та середньої густини бетонів

Маркування	Марка за рухливістю	Середня густина, кг/м ³	Водопоглинання, Wm, %	Пористість, %			Показник середнього розміру відкритих капілярних пор, λ'	Показник однорідності розмірів відкритих капілярних пор, α
				Загальний об'єм пор, P_n	Об'єм відкритих пор, P_k	Об'єм умовно закритих пор, P_z		
1Б	Р-3	2302	6,8	18,4	14,6	3,8	2,60	0,7
2Б	Р-5	2334	6,6	17,2	14,5	2,7	5,02	0,5
3Б	Р-5	2341	5,6	16,1	12,3	3,8	2,72	0,5

Аналізуючи отримані дані було визначено, що бетон 1Б з лужним компонентом, аніонна складова якого представлена CO_3^{-2} характеризується загальним об'ємом пор в кількості 18,4 %, з яких 14,6 % - об'єм відкритих, 3,8 % - об'єм умовно закритих пор.

У випадку використання лужного компонента, аніонна складова якого представлена SiO_3^{-2} (склад 2Б), бетон характеризується зменшенням загального об'єму пор до 17,2 %, з яких об'єм відкритих зменшується до 14,5 %, об'єм умовно закритих пор до 2,7 %, що нижче зазначених вимог до морозостійкого бетону за показником умовно закритої пористості.

Слід зазначити ефективне використання лужного компонента при сумісній дії аніонів

CO_3^{-2} і SiO_3^{-2} , в напрямку зменшення загального об'єму пор (16,1 %) за рахунок зниження кількості відкритих пор до 12,3 % і збереження корисних умовно закритих пор (3,8 %).

Розглядаючи показник середнього розміру відкритих капілярних пор та показник однорідності розмірів відкритих капілярних пор бетонів (табл. 5) відмічено, що за рахунок використання лужного компонента Na_2CO_3 , аніонна складова якого представлена CO_3^{-2} , розвиток порової структури бетону можна характеризувати як середньо пористу з високою однорідністю.

В разі використання лужного компонента $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ аніонна складова якого представлена SiO_3^{-2} , структуру бетону можна охарактеризувати, як крупнопористу середньої однорідності.

При використанні лужного компонент із змішаною аніонною складовою ($\text{SiO}_3^{-2} + \text{CO}_3^{-2}$) структура характеризується, як середньо пориста середньої однорідності.

Аналізуючи отримані данні по впливу аніонної складової лужного компонента на реологічні характеристики бетонних сумішей, міцність та порову структуру бетонів визначено, що за рахунок виду аніону лужного компонента можна направлено управляти рухливістю та життєздатністю бетонних сумішей, міцністю бетонів, як на ранніх етапах твердіння, так і в марочному віці, а також їх поровою структурою для забезпечення високої морозостійкості.

При проведенні досліджень по визначенню морозостійкості брали до уваги склад лужного компонента та клас за міцністю бетонів.

Випробування бетонів на морозостійкість проводили за прискороною, стандартною методикою по 3-му методу на обладнанні NZ 280/75, яке представлено на рисунку 2.



Рис. 2. Зовнішній та внутрішній вигляд морозильної камери NZ 280/75.

Отримані результати по взаємозв'язку реологічних характеристик бетонних сумішей, фізико-механічних, структурних показників бетонів і їх морозостійкості наведені в таблиці 6.

Як і в попередніх дослідженнях, так і при визначенні морозостійкості бетонів спостерігається адитивний ефект використання суміші лужних компонентів $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в складі бетону в напрямку покращення показників порової структури, що дозволило підвищити морозостійкість бетонів від F200 до F400.

Висновки. В результаті проведення досліджень визначено взаємозв'язок складу лужного компонента, класу за міцністю бетонів, з використанням лужних цементів на характеристики морозостійкості бетонів за рахунок зміни характеру порової структури.

Відмічено, що за рахунок корегування лужного компонента в напрямку зміни його аніонної складової можна проектувати бетонні суміші та бетон на основі лужного цементу з наперед заданими характеристиками рухливості та порової структури, що забезпечує високу морозостійкість та довговічність бетонів.

Таблиця 6 – Характеристики тверднення, пористість та морозостійкість бетонів

Маркування	В/Ц	О.К., мм	Середня густина, кг/м ³	W _m , %	Пористість			Втрата по масі, %	Зміна міцності на стиск, %	Морозостійкість, марка, F	Клас
					П _и , %	П _к , %	П _з , %				
Лужний компонент Na₂CO₃											
1Б	0,45	145	2302	6,8	18,4	14,6	3,8	-0,3	+11,0	300	С30
Лужний компонент Na₂SiO₃·5H₂O											
2Б	0,45	230	2334	6,6	17,2	14,5	2,7	-1,3	-9,5	200	С37
Лужний компонент Na₂CO₃ + Na₂SiO₃·5H₂O											
3Б	0,45	210	2341	5,6	16,1	12,3	3,8	-0,7	-5,5	400	С30

Література

1. Белицкий И.В. Регулирование процессов схватывания высокопрочных шлакощелочных бетонов: дис. ... кандидата технических наук: 05.23.05 / И.В. Белицкий. – К., 1988. – 184 с.
2. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы / П.В. Кривенко. – К.: Будивельник, 1992. – 192 с.
3. Krivenko P.V. Influence of the complex additive of kind “Lignine - sodium thiosulfate - aliphatic acid” on plasticization of alkaline cements / P.V. Krivenko, S.G. Gyziy, G.V. Voznyuk, V.I. Pushkar. // Proc. of the Intern. Symp. Non-Traditional cement & Concrete III, Brno University of Technology, Brno. – 2008. – P. 381-388.
4. Krivenko P.V. Influence of alkali activation on the structure formation and properties of blast-furnace cement / P.V. Krivenko, O.N. Petropavlovskii, M.A. Mokhort, V.I. Pushkar. // Proc. of the Intern. Symp. Non-Traditional cement & Concrete III, Brno University of Technology, Brno–2008. – P. 410-424.
5. Штарк Й. Цемент и известь / Й. Штарк, Б. Вихт. – Киев, 2008. – 470 с.
6. Гелевера А.Г. Быстротвердеющие и особобыстротвердеющие высокопрочные шлакощелочные вяжущие и бетоны на их основе: дис. ... кандидата технических наук: 05.23.05 / А.Г. Гелевера. – Киев, 1986. – 274 с.
7. Шейкин М.И. Структура и свойства цементных бетонов / М.И. Шейкин. – М.: Стройиздат, 1979. – 343 с.
8. Кривенко П.В. Роль технологических факторов в формировании структуры и свойств шлакощелочных бетонов / П.В. Кривенко, О.Н. Петропавловский, С.О. Лакуста. // Вісник ОДА БА. – 2015. – С.233-243.
9. Справочная энциклопедия дорожника. Строительство и реконструкция автомобильных дорог / А.П. Васильев, Б.С. Марышев, В.В. Силкин и др.; [ред. Васильев А.П. и др.]. – М.: Информавтодор, 2005. – Т. 1. – 654 с.