

**ЖАРОСТІЙКІ ЗОЛОШЛАКОБЕТОНИ НА ОСНОВІ СУХИХ
МОДИФІКОВАНИХ СУМІШЕЙ**

**ЖАРОСТОЙКИЕ ЗОЛОШЛАКОБЕТОНЫ НА ОСНОВЕ СУХИХ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ**

**ASH-SLAG CONCRETE OF HEAT RESISTANT BASED ON MODIFIED
COMPOUNDS DRY**

Лащівський В.В., к.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

Лашивский В.В., к.т.н., доцент (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

Lashivskiy V.V., candidate of technical sciences, associate professor (National University of Water Management and Nature Resources, Rivne)

У статті наведені результати визначення параметрів структури золошлакобетонів, модифікованих комплексними добавками, що включають суперпластифікатор С-3 і фтористий активатор Na_2SiF_6 . Приведені експериментальні дані, що характеризують вплив складів золошлакобетонів і вміст добавок на їх міцнісні показники, динамічний модуль пружності, умовну розтяжність, а також усадочні деформації.

В статье приведены результаты определения параметров структуры золошлакобетонов, модифицированных комплексными добавками, включающими суперпластификатор С-3 и фтористый активатор Na_2SiF_6 . Приведены экспериментальные данные, характеризующие влияние составов золошлакобетонов и содержания добавок на их прочностные показатели, динамический модуль упругости, условную растяжимость, а также усадочные деформации.

The results of determination of structure parameters of ash-slag concrete modified by complex admixtures including the superplasticizer C-3 and fluorine activator Na_2SiF_6 are presented in the article. Experimental information characterizing influence of ash-slag concrete compositions and contents of admixtures on their strength indexes, dynamic modulus of elasticity, conditional extensibility and also shrinkage deformations is resulted.

Ключові слова:

Жаростійкий золошлакобетон, фтористий активатор, кремнефторид натрію, суперпластифікатор.

Жаростойкий золошлакобетон, фтористый активатор, кремнефторид натрия, суперпластификатор.

Heat-resistant ash-slag concrete, fluorine activator, sodium silicon fluoride, superplasticizer.

З використовуваних на практиці жаростійких бетонів і розчинів знайшли широке застосування матеріали з використанням в якості в'язучого портландцементу при введенні до складу сумішей активних високодисперсних мінеральних добавок.

Для практики будівництва представляють безперечний інтерес жаростійкі бетони з використанням в якості активної мінеральної добавки кам'яновугільної золи-виносу, а заповнювача - золошлакової суміші. В той же час представляє практичний інтерес проблема поліпшення технічних властивостей жаростійких бетонів з використанням золошлакових матеріалів і, зокрема міцностних показників при підвищених температурах, термостійкості, усадочних деформацій, тріщиностійкості.

Мета роботи полягала у дослідженні і розробці оптимальних складів жаростійких дрібнозернистих бетонів на основі сухих сумішей з використанням золи-виносу в якості тонкомеленої добавки, золошлакової суміші як заповнювача та комплексної модифікуючої добавки, яка містить пластифікуючий та активуючий фтормісткий компоненти.

Введення в жаростійкі золошлакові бетони добавок фтормістких активаторів дозволяє інтенсифікувати їх твердження при нормальних температурах та прискорити взаємодію з СаО при підвищених температурах. Л.Б. Сватовською і М.М. Сичовим показана можливість суттєвої активації паливних зол та шлаків при введенні важкорозчинних, переважно іонних солей [1]. Речовини, які містять фтор-іон можуть впливати за трьома напрямками:

- активуючи розрив зв'язків Si-O та переведення іонів кремнію в розчин;
- впливаючи на поверхню мінералів, замінюючи ОН-групу;
- заміщуючи атом кисню на F на поверхні цементних мінералів.

Для жаростійких бетонів введення добавок-активаторів перспективно і з позиції можливої інтенсифікації зв'язування СаО при підвищених температурах, тобто як мінералізуючих добавок. Великий досвід використання добавок-мінералізаторів для інтенсифікації процесів випалу клінкеру накопичений в цементному виробництві. Найбільшу активність в якості мінералізаторів мають фторомісткі матеріали і сполуки, з яких найбільше практичне застосування отримали плавиковий шпат і кремнефторид натрію.

У виконаних дослідженнях [2, 3] вихідними матеріалами були портландцемент ВАТ «Івано-Франківськцемент», зола-виносу, зола гідровидалення і паливний шлак Бурштинської ТЕС. В якості хімічних добавок використано суперпластифікатор «Поліпласт СП-3» і кремнефторид натрію. В якості заповнювача використовували золашлакову суміш, яка складалась із золи-гідровидалення (<0,315мм) і паливного шлаку (0,315...5мм) у співвідношенні відповідно 1:3 (за масою). Така суміш характеризувалась оптимальним зерновим складом і забезпечувала максимальну міцність бетонів.

Добавка фтористого активатора Na_2SiF_6 набуває оптимального значення при вмісті приблизно 1% маси в'язучого. Ефект впливу добавки Na_2SiF_6 більший при відносно меншій величині питомої поверхні цементно-зольного в'язучого. При підвищеному вмісті добавки суперпластифікатора додатковий вплив кремнефториду натрію відчувається при його меншому дозуванні.

Добавка Na_2SiF_6 підвищує пуцоланову активність золи-виносу і прискорює зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у цементно-зольних композиціях. При цьому має місце утворення додаткової кількості гідратних новоутворень.

Для вивчення процесу утворення і зв'язування CaO при нагріванні цементно-зольного каменю з добавкою Na_2SiF_6 нагрівали зразки-кубики розміром $2 \times 2 \times 2$ см в муфельній печі до температури 100, 400, 500, 600, 700 і 800°C з витриманням 1 год. Вміст вільного CaO визначали етилогліцератним методом.

Дані хімічного аналізу свідчать про те, що реакція інтенсивного зв'язування CaO при нагріванні цементно-зольного каменю спостерігаються залежно від дисперсності в'язучого в інтервалі 600...700 $^\circ\text{C}$. Введення 1 % добавки Na_2SiF_6 робить помітним цей процес вже при 500 $^\circ\text{C}$. Отримані експериментальні дані показують, що, активуючи поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ золою при температурах до 100°C і сприяючи утворенню додаткових гідросилікатів і гідроалюмінатів в діапазоні 500...800 $^\circ\text{C}$, добавка Na_2SiF_6 виконує роль мінералізатора, сприяючи інтенсифікації твердофазових реакцій в системі CaO -зола.

Таблиця 1

Відносна міцність цементного і зола-цементного каменю при нагріванні, (%)^{*}

№	Склад в'язучого, %			S _{питт} , см ² /г	Температура нагрівання, $^\circ\text{C}$			
	ПЦ	З	Na_2SiF_6		200	300	500	800
1	100	-	-	2800	79,4	87,5	54,5	30,5
2	70	30	-	2800	67,5	72,6	51,3	34,2
3	70	30	1	2800	77,4	81,2	64,5	43,4
4	70	30	-	3500	85,3	88,8	58,5	40,1
5	70	30	1	3500	88,1	89,4	69,9	52,4

* - В/Ц відповідало нормальній густоті в'язучого. За 100% прийнята міцність цементного каменю в умовах нормального тверднення.

Міцність цементно-золяного каменю знижується при його нагріванні починаючи з 300°C (табл.1). Для цементно-золяного в'язучого границя міцності при нагріванні до 800°C складає 50...55 % початкової, а при введенні добавки кремнефториду натрію досягає 60...65 %. Збільшення тонкості помелу золи призводить як до збільшення початкового значення міцності цементно-золяного каменю, так і більш плавного її зменшення при нагріванні.

Для цементно-золяного каменю нагрітого в діапазоні температур 400...800°C при наступному зберіганні в повітряно-вологих умовах, зниження міцності може досягати до 20 % залежно від вмісту вільного оксиду кальцію. В міру збільшення дисперсності цементно-золяного в'язучого, а також при введенні добавки Na_2SiF_6 , зниження міцності попередньо нагрітих зразків стає мінімальним.

Для цементного каменю при введенні до складу в'язучого золяного мікронаповнювача має місце деяке зниження відносних лінійних деформацій при нагріванні до температур 400...800°C (рис.1), яке посилюється від присутності в складі в'язучого добавки Na_2SiF_6 .

Аналіз експериментальних даних наведених на рис.2 дозволяє відмітити, що загальний характер залежностей $R_6 = f(\Delta/V)$ для золошлакобетонів наближається до лінійного. Кінетика росту міцності золошлакобетонів при нормальних температурах близька до кінетики росту міцності звичайних дрібнозернистих бетонів. Через 3 доби бетони набирають 30...50%, через 7

діб – 60...80% 28-добової міцності. Для бетонів з комплексними добавками, до складу яких входять суперпластифікатор С-3 і активатор Na_2SiF_6 , характерно більш інтенсивне зростання міцності в 3^x і 7-добовому віці. Їх 28 добова міцність на 10...30% вища ніж міцність бетонів без добавок.

Найбільш висока точність прогнозу забезпечується при розрахунках міцності за формулою, отриманою при обробці експериментальних даних:
- без добавок

$$R_6 = 0,5R_{ц}(\Delta/V - 0,5), \quad (1)$$

- з добавкою 1% С-3 + 1% Na_2SiF_6

$$R_6 = 0,44R_{ц}(\Delta/V - 0,1). \quad (2)$$

Залежності $R_6=f(\Delta/V)$ і цементно-шлакового відношення від (Δ/V) при

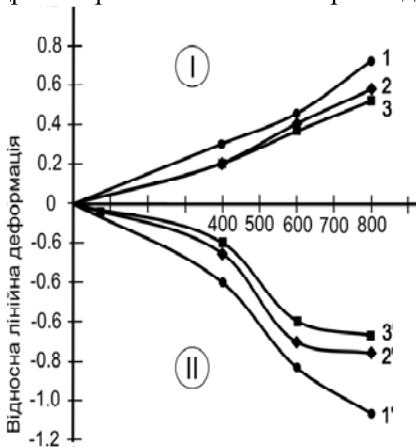


Рис. 1. Лінійні деформації цементного каменю з золяним мікронаповнювачем: I - повторне нагрівання; II - перше нагрівання, 1 - цементний камінь без мікронаповнювача; 2 - цемент - 70%, зола - 30%; 3 - цемент - 70%, зола - 30%, Na_2SiF_6 - 1%

заданій легкоукладальності з урахуванням умови абсолютних об'ємів дозволяють для золошлакобетонів у відповідності з загальним алгоритмом для дрібнозернистих бетонів розраховувати склади бетонних сумішей.

Параметри порової структури бетонів вивчали аналізом кінетики водопоглинання. Встановлено, що для золошлакобетонів з комплексною добавкою С-3 + Na₂SiF₆ поряд зі зменшенням загальної та відкритої пористості зменшується середній розмір пор і підвищується однорідність їх розподілу.

Покращення параметрів порової структури золошлакобетонів сприяє поліпшенню їх деформативних властивостей. Це підтверджується більш високим відношенням для них міцності на згин до міцності на стиск, показником умовної граничної розтяжності, меншими усадочними деформаціями.

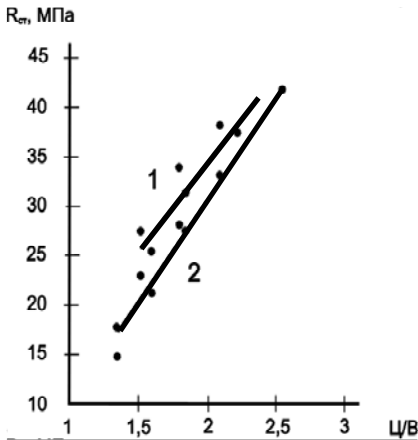


Рис.2. Зміна міцності золошлакобетонів залежно від Ц/В: 1 - з добавкою 1% С-3+ Na₂SiF₆ від маси в'язучого; 2 - без добавки

Комплексним критерієм тріщиностійкості бетонів є коефіцієнт тріщиностійкості K_{тр}, який дозволяє, крім усадочних деформацій ε_{ус} оцінити через показник умовної

граничної розтяжності ε_{гр}^y також вплив міцностних та інших властивостей:

$$K_{тр} = \frac{\epsilon_{гр}^y}{\epsilon_{ус}} \quad (3)$$

Умовну граничну розбіжність ε_{гр}^y знаходили як відношення міцності бетону на розтяг при розколюванні до динамічного модуля пружності.

На величину K_{тр} певний вплив мають властивості як цементного каменю, так і заповнювача, їх кількісне відношення у бетоні.

Розрахункові значення K_{тр}, які наведені в табл.2 показують більш високу тріщиностійкість золошлакобетонів, які вміщують комплексну добавку суперпластифікатора С-3 і активатора Na₂SiF₆.

Якість і довговічність жаростійких бетонів значною мірою залежать від їх поведінки при сушінні і першому нагріванні.

Визначали зміну міцності та відкритої пористості, що характеризується водопоглинанням зразків золошлакобетону, які були попередньо витримані у нормальних умовах 7 та 28 діб, при сушінні до повного видалення механічно зв'язаної води при 150⁰С. Швидкість підняття температури (V_d) змінювали від 20 до 50⁰С за годину. Швидкість охолодження зразків була постійною

Таблиця 2

Розрахункові значення $K_{тр}$

№ з/п	Ц/В	Добавки		Витрата води, л/м ³ В	Умовна гранична розтяжність через 28 діб, $\epsilon_{гр}^y \times 10^{-4}$	Усадочні деформації, $\epsilon_y \times 10^{-5}$, 90 діб	Коефіцієнт тріщиностійкості, $K_{тр} \times 10^{-4}$, 28 діб
		С-3	Na ₂ SiF ₆				
Суміші з ОК=1...4 см, R _н =42,3 МПа							
1	1,35	-	-	275	1,24	57	2,16
2	1,52	+	+	230	1,37	44	3,15
3	1,6	-	-	250	1,22	49	2,46
4	1,8	+	+	220	1,39	41	3,40
5	1,85	-	-	238	1,21	46	2,63
6	2,1	+	+	212	1,43	39	3,69
7	2,22	-	-	235	1,19	45	2,63
8	2,56	+	+	205	1,46	37	3,99

. При м'якому сушінні (до 150⁰С) і швидкості підняття температури до 20⁰С/год міцність золошлакобетонів як без добавок, так і з комплексною добавкою С-3+Na₂SiF₆ збільшується. Приріст міцності на згин при незмінних умовах сушіння суттєво нижче, ніж на стиск. Для бетонів з комплексною добавкою різниця в прирості міцності на стиск і згин нивелюється, що свідчить про менший вплив деструктивних процесів.

Для бетонів без добавок деструктивний вплив прискореного режиму сушіння відчувається в більшій мірі в 28 добовому віці і в міру збільшення Ц/В. Для бетонів з добавкою С-3+Na₂SiF₆ прискорене сушіння при швидкості підняття температури до 50⁰С практично не викликає суттєвого зниження приросту міцності. На зразках бетону не зафіксовані помітні тріщини.

Про ступінь деструктивного впливу сушіння на золошлакобетони без добавок і з комплексною добавкою свідчать результати визначення параметрів водопоглинання. Для бетонів без добавок нагрівання викликає більш помітне збільшення відкритої пористості, яка характеризується об'ємним водопоглиненням, особливо при прискореному сушінні. Зміна відкритої пористості для бетонів з комплексною добавкою у досліджуваному діапазоні швидкості підняття температури є значно менш суттєвою. Про менш значний вплив деструктивних процесів при сушінні золошлакобетонів з комплексними добавками свідчить і величина параметру λ , що характеризує середній розмір відкритих пор (табл.3).

На другому етапі досліджень визначали зміну міцності висушених золошлакобетонів при нагріванні до 800⁰С.

Зміну міцності зразків в процесі нагрівання з різною швидкістю підйому температури фіксували вимірюванням часу поширення ультразвукових хвиль з допомогою спеціальної установки, яка включала електропіч, охолоджувані електроакустичні перетворювачі та ультразвуковий прилад УК-10П.

Таблиця 3

Зміна параметру середнього розміру пор λ золошлакобетонів залежно від Ц/В та швидкості підняття температури до 150°C

Бетон без добавок			Бетон з добавкою С-3 + Na ₂ SiF ₆		
Ц/В	V _t = 20 ⁰ /год	V _t = 50 ⁰ /год	Ц/В	V _t = 20 ⁰ /год	V _t = 50 ⁰ /год
1,35	1,61	1,73	1,52	1,35	1,54
1,6	1,35	1,55	1,8	1,31	1,42
1,85	1,28	1,45	2,10	1,28	1,36
2,22	1,27	1,39	2,56	1,25	1,32

Крім того, міцність на стиск визначали для висушених зразків у 28-добовому віці нагрітих до 300, 500, 700 і 800°C та охолоджених при постійній швидкості до 20°C. Результати досліджень свідчать про те, що міцність нагрітих зразків без охолодження та після охолодження при режимі, що відповідає охолодженню печі (40 - 50⁰/год) суттєво не відрізняються.

Залишкова міцність зразків з комплексною добавкою С-3 + Na₂SiF₆ при нагріванні до 700...800°C на 35...55% вище ніж без добавки.

Одним з суттєвих деструктивних факторів для жаростійкого бетону є усадка, яка розвивається при сушінні і першому нагріванні. Розрізняють усадку при сушінні бетону, яка обумовлена випаровуванням адсорбційно- і капілярно- зв'язаної води і вогневу (термічну) усадку, обумовлену, переважно, видаленням хімічно-зв'язаної води при дегідратації продуктів твердіння цементного каменю.

Аналіз експериментальних даних показує, що для досліджуваних золошлакобетонів без додаткового введення добавок максимальна усадка при гранично можливій температурі застосування – 800°C не перевищує 0,4 %. Введення комплексної добавки (рис.3) С-3 + Na₂SiF₆ дозволяє на 15...20% знизити величину вогневої усадки, що можна пояснити пластифікуючим ефектом і можливістю зменшення витрати цементу при Ц/В= const. Вогнева усадка золошлакобетонів як без, так і з комплексною добавкою стає відчутною при температурі 400°C, коли починається дегідратація продуктів твердіння, і прискорюється при температурах більше 500°C, коли найбільш інтенсивно протікає дегідратація сульфатмістких фаз цементного каменю і в першу чергу гідросульфоалюмінату кальцію.

В процесі роботи жаростійкі бетони піддаються циклічній дії нагрівання та охолодження. При цьому відбувається ряд деструктивних процесів, які викликають накопичування внутрішніх напружень, утворення мікротріщин та зниження міцності бетону.

Досліджували вплив циклічного нагрівання золошлакобетону попередньо висушеного і нагрітого до 800⁰С. Циклічне нагрівання бетону проводили зі швидкістю 150⁰/год з витримкою 4 години і охолодженням до температури 20⁰С. Досліди проводили згідно методики математичного планування експерименту з використанням дворівневого плану. В якості факторів планування були прийняті: вміст у бетонах комплексної добавки модифікатора (суперпластифікатор С-3 і фтористий активатор Na₂SiF₆ при співвідношенні за масою 1:1) – x₁, цементно-водне відношення – x₂, температура нагрівання – x₃ і кількість циклів нагрівання та охолодження –

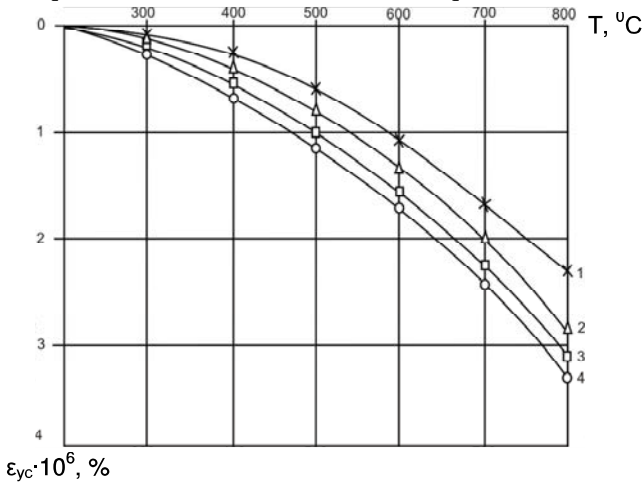


Рис. 3. Вогнева усадка золошлакобетонів з добавкою С-3 + Na₂SiF₆ при нагріванні: (1 - V=205 л/м³; Ц/В=1,52; 2 - V=212л/м³; Ц/В=1,8; 3 - V=220 л/м³; Ц/В=2,10; 4 - V=235 л/м³; Ц/В=2,56

x₄.

Отримані в результаті статистичної обробки експериментальних результатів рівняння регресії наведені в табл.4. Натуральні значення факторів, що відповідають їх рівням варіювання в наведених рівняннях наступні:

-1	0	+1	-1	0	+1		
x ₁	0	5	x ₃	300	550	800 ⁰ С	
		10 кг/м ³					
x ₂	1,5	2	2,5	x ₄	15	25	35 циклів

Аналіз одержаних рівнянь регресії дозволяє встановити напрямок і силу впливу досліджуваних факторів, а також встановити ефект їхньої взаємодії. Введення комплексної добавки С-3+Na₂SiF₆ призводить до збільшення міцності при стиску і згині, величини динамічного модуля пружності, умовної розтяжності і зменшення водопоглинання.

Підвищення в заданому інтервалі температури числа циклів нагрівання та охолодження викликає зворотній ефект. Звертає увагу наявність певних

ефектів парних взаємодій між факторами, які характеризують вміст добавки (x_1), цементно-водне відношення (x_2), температуру нагрівання (x_3) і число циклів нагрівання та охолодження (x_4).

Таблиця 4

Рівняння регресії для показників властивостей золошлакобетонів, які піддавали циклічному нагріванню та охолодженню

Вихідний параметр	Рівняння регресії
Міцність при стиску ($R_{ст}$), МПа	$Y_1 = 11,237 + 3,662X_1 + 2,962X_2 - 0,112X_3 - 0,83X_4 + 0,537X_1X_2 - 0,262X_1X_3 - 0,112X_1X_4$
Міцність при згині ($R_{зг}$), МПа	$Y_2 = 2,225 + 0,55X_1 + 0,225X_2 - 0,05X_3 - 0,175X_4 + 0,05X_1X_2 - 0,02X_1X_3$
Динамічний модуль пружності ($E_{дин}$)	$Y_3 = 2,205 + 0,305X_1 + 0,28X_2 - 0,102X_3 - 0,172X_4 - 0,02X_1X_2 - 0,047X_1X_3 + 0,077X_1X_4$
Водопоглинання (W), %	$Y_4 = 11,35 - 1,275X_1 - 1,175X_2 + 0,05X_3 + 0,3X_4 - 0,6X_1X_2 - 0,02X_1X_3 - 0,125X_1X_4$
Умвна розтяжність ($\epsilon_{ум}$)	$Y_5 = 0,999 + 0,106X_1 - 0,025X_2 - 0,017X_3 - 0,004X_4 + 0,02X_1X_2 - 0,022X_1X_4$

Ультразвукові дослідження золошлакобетонів, підданих попередньому нагріванню до граничної температури експлуатації, при попереминому заморожуванню та відтаванню показують, що введення разом з суперпластифікатором добавки Na_2SiF_6 сповільнює розвиток деструктивних процесів і підвищує морозостійкість.

Експериментально встановлено, що найбільший ефект за міцністю і водоредукуючим ефектом досягається при двоступінчастому змішуванні сухих сумішей: перша ступінь – змішування цементу, золи і добавки фтористого активатора; друга ступінь – змішування отриманого активованого в'язучого із заповнювачем – фракціонованою золошлаковою сумішшю. При змішуванні сухих сумішей водою одночасно вводиться добавка суперпластифікатору.

При одно- і двоступінчастому змішуванні компонентів сухої золошлакобетонної суміші у швидкісному змішувачі-активаторі необхідна тривалість змішування зменшується майже в 2 рази. За таких умов спостерігається певне збільшення міцності бетону, що можна пояснити його високою однорідністю і додатковим активуючим ефектом, завдяки швидкісному змішуванню.

1. Сватовская Л.Б. Активированное твердение цементов / Л.Б.Сватовская, М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1983. – 160 с.
2. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Лащівський В.В. Проектування складів модифікованих золошлакобетонів. Бетон и железобетон в Украине, №5(57), 2010, С.2-5.
3. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Лащівський В.В. Стійкість модифікованих золошлакобетонів при циклічній зміні температури. Строительные материалы и изделия, №1, 2011, С.7-9.