

УДК 666.952

КОМПОЗИЦІЙНІ ЦЕМЕНТИ НИЗЬКОЇ ВОДОПОТРЕБИ І БЕТОНИ НА ЇХ ОСНОВІ

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТЫ НИЗКОЙ ВОДОПОТРЕБНОСТЬ И БЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

COMPOSITE CEMENTS OF LOW WATER AND CONCRETE ON THEIR BASIS

Дворкін Л.Й., д.т.н., проф., Марчук В.В., к.т.н., ст. викладач (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

Дворкин Л.И., д.т.н., проф., Марчук В.В., к.т.н., ст. преподаватель, (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

Dvorkin L.J., doctor of technical sciences, professor, Marchuk V.V., candidate of technical sciences (National University of Water Management and Nature Resources, Rivne)

Наведені результати дослідження цементів низької водопотреби (ЦНВ) з добавками золи-виносу і суперпластифікаторів різних типів. Показана ефективність отриманих ЦНВ у високоміцних бетонах.

Приведены результаты исследований цементов низкой водопотребности (ЦНВ) с добавкой золы-унос и суперпластификаторов различных типов. Показана эффективность полученных ЦНВ в высокопрочных бетонах.

There are results obtained of low water demand cements research with the addition of fly ash and various types of superplasticizers. Efficiency of the resulting binder in high-strength concretes is shown.

Ключові слова:

Цемент низької водопотреби, зола-виносу, суперпластифікатор.

Цемент низкой водопотребности, зола-унос, суперпластифікатор.

Low water demand cement, superplasticizer, fly ash.

Сучасне будівельне виробництво потребує високоефективних в'язучих матеріалів. Представниками цієї групи мінеральних в'язучих речовин є цементи низької водопотреби, модифіковані гіпсові і сульфатно-гіпсові в'язучі.

Цементи (в'язучі) низької водопотреби були запропоновані в 90-х роках минулого століття [1, 2]. В останні роки розроблені суперпластифікатори нового покоління, ефективні інтенсифікатори помелу, добавки-активізатори тверднення змішаних в'язучих речовин, що дозволяє суттєво модифікувати технологію і властивості цих в'язучих речовин. Добавки-суперпластифікатори в композиції з іншими хімічними модифікаторами дозволяють суттєво модифікувати властивості низькоенергоємних нецементних в'язучих речовин.

У якості вихідних матеріалів використовували: портландцемент ПЦ І-500 ПАТ "Волинь – цемент", доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату та золу-виносу Бурштинської ТЕС[3]. Мінералогічний склад клінкеру наступний: C_3S – 57,10%, C_2S – 21,27%, C_3A – 6,87%, C_4AF – 12,19%.

Зола-виносу широко використовується як компонент цементів, бетонів і розчинів. Накопичений значний позитивний досвід її використання в першу чергу у бетонах і розчинах, а також композиційних цементах [4]. Вимоги до золи як компонента цементів наведені в ДСТУ Б В.2.7-128:2006 і зводяться, в основному, до обмежень за вмістом вільного CaO ($\leq 2,5\%$), втрат при прожарюванні ($\leq 5\%$) та лужних оксидів ($\leq 3\%$). За першими двома показниками зола Бурштинської ТЕС може використовуватись як активна мінеральна добавка до цементу.

Основні дослідження в'язучих були проведені в системах «портландцемент – зола виносу – доменний гранульований шлак». Досліджували вплив співвідношення портландцемент : зола : шлак, а також величини питомої поверхні на активність та інші властивості в'язучого, отриманого сумісним помелом вказаних компонентів в присутності суперпластифікаторів нафталінформальдегідного (С-3), акрилатного (Dynamon SP-3) та полікарбоксилатного (Sika VC225) типів. Доменний шлак в складі цих в'язучих виконує роль не тільки активної мінеральної добавки, але також і компенсатора негативного впливу лугів, сірчаного ангідриду і вільного оксиду кальцію. Вказані компоненти золи не тільки поглинаються шлаком, але й сприяють підвищенню активності останніх.

Питома поверхня портландцементу без додаткового помелу складає 280...320 м²/кг. Дисперсність золи залежить від товщини помелу пиловидного палива і зазвичай при вловлюванні її електрофільтрами наближається до питомої поверхні портландцементу 250...300 м²/кг. Отримання цементів низької водопотреби можна здійснювати як помелом клінкеру, так і домелом рядового портландцементу з відповідними мінеральними добавками в присутності добавки суперпластифікатора. Другий спосіб є більш технологічним. До того ж його доцільно застосовувати для підвищення активності низькомарозчних і лежалих цементів. Тому у наших дослідженнях ЦНВ виготовляли домелом лежалого портландцементу

з початковою активністю близько 30 МПа з додаванням золи-виносу і ПАР – суперпластифікаторів і інтенсифікаторів помелу.

Встановлено, що введення суперпластифікатора позитивно впливає на кінетику помелу золівмісного ЦНВ (рис.1) скорочуючи при цьому його тривалість, що відповідає відомим даним [1]. Однак для підвищення питомої поверхні і зниження енергозатрат раціональніше використовувати інтенсифікатори помелу, зокрема пропіленгліколи. При додатковому помелі в лабораторному кульовому млині потягом однієї години питома поверхня в'язучого збільшується до 430...480 м²/кг, потягом двох годин - до 540...570 м²/кг, а у випадку введення добавки інтенсифікатора помелу у кількості 0,04% становить 580...620 м²/кг. При тривалості помелу три години з використанням інтенсифікатора отримання питома поверхня в'язучого 740...760 м²/кг, без використання інтенсифікатора - 600...680 м²/кг. Подальше збільшення часу помелу у лабораторних умовах до 4-х годин

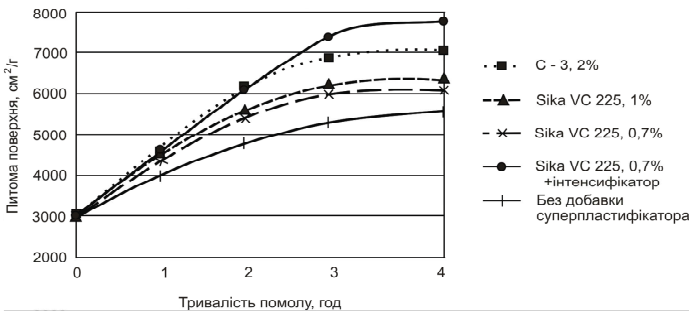


Рис. 1. Залежність питомої поверхні від виду і кількості добавки суперпластифікатора та тривалості помелу

суттєво не збільшує питому поверхню, що підтверджує відомі дані. Вид і вміст добавки суперпластифікатора та дисперсність отриманого в'язучого суттєво впливають на його нормальну густоту (НГ) та міцність, про що свідчать дані табл.1.

До підвищення ранньої міцності композиційних золівмісних в'язучих приводить введення тористих активаторів (ФА), добавок кремнійфториду натрію і фтористого кальцію (рис. 2, 3). Добавка 0,3% Na₂SiF₆ сприяє збільшенню міцності на стиск в'язучих при вмісті 30% золи-виносу (табл.2) при твердненні в нормальних умовах через 1 добу на 27%; 0,5% на 36%; та 1,0% на 41%; через 3 доби збільшення ості на стиск складо відповідно 20; 27 і 30%. У тих же межах підвищується і міцність на згин: 25...35% через 1 добу і 29...33% через 3 доби. При збільшення вмісту золи-виносу до 40% ефект збільшення міцності, як правило, знижується. Збільшення міцності цементно-зольних в'язучих при введенні добавки CaF₂, як видно з табл.2 і рис. 3 менш значущі. Фторид кальцію, будучи менш розчинним ніж Na₂SiF₆,

значно менше змінює іонну силу рідкої фази тверднучого цементно-зольного каменю [5], що відповідно відображається і на величині ефекту активації.

Таблиця 1

Властивості золівмісних ЦНВ

№	Супер-пластифікатор		Питома $S_{\text{п.г.}}$, м ² /кг	НГ, %	Міцність на згин, МПа, у віці, діб			Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
	Назва і витрата	Тип			2	7	28	2	7	28
1	- ¹⁾	-	285	26	4	7,4	7,9	11,4	20,3	29,4
2	- ²⁾	-	520	26,5	4,7	6,1	7,5	13,2	28,3	41,8
3	SP3, 1% ²⁾	АК	535	20,5	3,6	5,7	6,9	12,5	25,2	42,3
4	-	-	285	29	2,1	4,1	6,5	8,6	18,7	45
5	SP3, 1%	АК	315	22,5	1,8	4,2	6,2	7,6	19,2	47,5
6	-	-	520	27	4,4	6,6	8	12,3	25	43,1
7	SP3, 1%	АК	540	22,5	4,7	6,5	7,9	12	29,3	47,6
8	SP3 2 %		535	20,5	3,5	6,2	6,9	11,3	25,0	43,4
9	C-3, 1%	НФ	560	22,5	4,4	6,7	7,2	19,2	31	45
10	C-3, 2%		570	21	2,7	6,5	9,2	12,6	30,8	45,1
11	SikaVC 1%	ПК	548	17	6,1	8,1	10	24,4	44,3	61
12	SikaVC, 0,7%		540	19	6,3	8,6	10,8	24	48	65
13	SikaVC, 0,7%		728	19,5	6,4	8,2	9,5	24,4	35	64
14	SikaVC, 0,7% ³⁾		645	19,5	6,4	9,3	11,3	26	52	70
15	SikaVC, 0,35%	ПК	558	22	5,8	7,9	10	20	38	63
16	SikaVC, 0,7% ³⁾		759	20,5	6,9	8,5	9,5	30	45	70
17	SikaVC, 0,35%		525	22,5	5,2	6,8	8	25	30	58

Примітки: 1. Контрольна точка, для визначення активності ПЦ; 2. У якості наповнювача – кварцовий пісок; 3. З додавкою інтенсифікатора помелу (пропіленгліколь). 4. Позначення типу суперпластифікатора: АК – акрилатний, НФ – нафталінформальдегідний, ПК - полікарбоксилатний

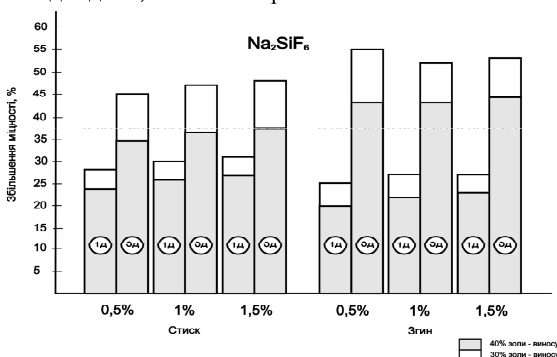


Рис.2. Збільшення міцності цементно-зольного в'язучого при введенні добавки Na₂SiF₆: 1д – вік 1 доба ; 3д - вік 3 діб

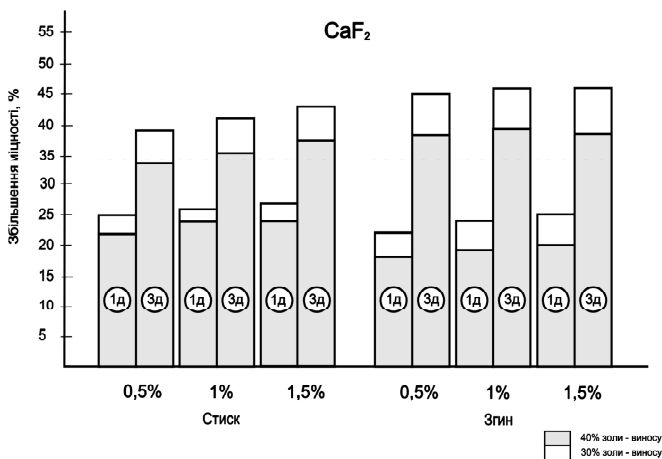


Рис.3. Збільшення міцності цементно-зольного в'язучого при введенні добавки CaF₂: 1д – вік 1 доба ; 3д - вік 3 діб

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості активованих цементно-зольних в'язучих

№	Склад в'язучого, %			Границя міцності, МПа у віці, діб						після пропарювання*
				при нормальному твердненні						
	ПЦ	ЗВ	ФА	Згин			Стиск			
			1	3	28	1	3	28		
Без добавки фтористого активатора										
1	100	-	-	1,7/28	3,4/54	6,2/100	18,7/35	25,7/48	53,5/100	38,0/71
2	70	30	-	1,24/20	2,5/41	5,5/88	11,8/22	18,7/35	45,48/85	35,3/66
3	60	40	-	1,12/18	2,17/35	5,0/81	10,7/20	16,1/30	41,7/78	32,6/61
Na ₂ SiF ₆										
4	70	30	0,3	1,55/25	3,4/55	5,64/91	15,0/28	24,1/45	46,55/87	36,9/69
5	70	30	0,5	1,67/27	3,22/52	5,58/90	16,1/30	25,2/47	45,48/85	37,5/70
6	70	30	1,0	1,67/27	3,29/53	5,52/89	16,6/31	25,7/48	46,0/86	37,5/70
7	60	40	0,3	1,3/21	2,79/45	5,27/85	13,4/25	19,3/36	42,8/80	33,7/63
8	60	40	0,5	1,43/23	2,79/45	5,33/86	14,4/27	20,3/38	43,3/81	34,8/65
9	60	40	1,0	1,49/24	2,85/46	5,39/87	15,0/28	20,9/39	42,8/80	35,3/66
CaF ₂										
10	70	30	0,3	1,43/23	2,91/47	5,52/89	13,9/26	21,9/41	46,0/86	35,8/67
11	70	30	0,5	1,55/25	2,98/48	5,6/90	14,4/27	23,0/43	46,0/86	36,4/68
12	70	30	1,0	1,61/26	2,98/48	5,6/90	15,0/28	24,1/45	46,0/86	35,3/66
13	60	40	0,3	1,18/19	2,48/40	5,15/83	12,3/23	18,7/35	42,3/79	33,2/62
14	60	40	0,5	1,24/20	2,54/41	5,15/83	13,4/25	19,8/37	42,3/79	34,8/65
15	60	40	1,0	1,3/21	2,48/40	5,21/84	13,4/25	20,9/39	42,8/80	33,7/63

* Режим пропарювання, год.: 2+3+6+2, T_{пр}=95⁰С, через 4 год.

** Під ризикою значення міцності (%) до міцності в'язучого без додавання золи та добавки активатора.

Наші дані показують (табл. 2) «затухаючу» дію добавок фторидів на міцність цементно-зольних в'язучих у 28 діб і після тепловологісної обробки. При введенні Na_2SiF_6 , збільшення міцності у 28 діб нормального тверднення складає 4...8%, у цих же межах змінюється і міцність цементно-зольних розчинів після пропарювання.

Аналіз експериментальних результатів підтверджує можливість заміни до 60% клінкера у в'язучому композиційною мінеральною добавкою без зниження активності цементу при його домолі до питомої поверхні 450...500 $\text{m}^2/\text{кг}$ і введенні суперпластифікатора типу С-з у кількості 1,5...2%. Нормальна густина такого в'язучого знаходиться у межах 20...22%. Воно характеризується швидким зростанням міцності, яка уже 2-х добовому віці досягає 50% марочної. Рання міцність цементу практично лінійно знижується зі збільшенням вмісту в ньому пилу, при введенні композиційної добавки негативний вплив збільшення співвідношення пил:шлак відчувається тим раніше, чим більший сумарний вміст добавки. При досягненні питомої поверхні в'язучого більше 450 $\text{m}^2/\text{кг}$ її вплив на ранню міцність стабілізується. Вплив добавки суперпластифікатора найбільше відчувається при дозуванні у межах 1,3...1,5% від маси в'язучого.

Високоміцні бетони на основі композиційних ЦНВ. Дослідження були виконані із застосуванням математичного планування експерименту. Був реалізований трьохрівневий двохфакторний план B_2 , умови планування якого наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Умови планування експерименту

Фактори, вид		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний	Кодований	-1	0	+1	
Вміст золи в ЦНВ, %	x_1	50	40	30	10
Вміст СП* у ЦНВ, %	x_2	0,5	0,75	1	0,5

* – у якості добавки суперпластифікатора використана добавка полікарбоксилатного типу Sika ViscoCrete 225

У ході досліджень в кожній точці плану для оцінки впливу факторів на міцність бетонів на основі ЦНВ виготовляли стандартні зразки-куби (10×10 см), що тверділи у нормальних умовах. Визначали міцність зразків-кубів на стиск у віці 3, 7 і 28 діб. Водов'язуче відношення у ході досліджень було сталим і становило 0,27. Це $V/V_{в'яз}$ відповідало мінімально можливій легкоукладальності, при якій бетонна суміш формується без додаткового привантаження. Матриця планування та отримані експериментальні результати представлені в табл. 4.

Після проведення обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримані математичні моделі у вигляді поліноміальних рівнянь регресії, які наведені в табл. 5. Графічні залежності, які ілюструють вплив технологічних факторів на рухливість бетонів на основі золівмісних ЦНВ наведені на рис. 4.

Таблиця 4

Матриця планування та експериментальні результати

Кодовані значення факторів		Натуральні значення факторів		ОК	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
x ₁	x ₂	x ₁	x ₂		3	7	28
+1	+1	30	1	РК* 24	49,4	60,1	90,4
+1	-1	30	0,5	1,5	51	61,2	86,9
-1	+1	50	1	РК 36	32,2	44,1	62,8
-1	-1	50	0,5	6	37,4	47,1	63,1
+1	0	30	0,75	15	50,4	60,5	90,1
-1	0	50	0,75	18	33,1	45,1	60,9
0	+1	40	1	17	42,8	58,6	80,5
0	-1	40	0,5	4	37,4	54,4	74,2
0	0	40	0,75	16	46,5	59,6	79,1
0	0	40	0,75	16,5	45,4	59,3	79,3
0	0	40	0,75	17,5	44,5	58,1	78,5

* - розплив конуса

Таблиця 5

Статистичні моделі міцності бетонів на основі золівмісного ЦНВ

Вихідні параметри	Статистичні моделі
Рухливість суміші, см	$y_1=16,30-1,75 \cdot x_1+7,75 \cdot x_2+0,38 \cdot x_1 x_2+0,77 \cdot x_1^2-5,23 \cdot x_2^2$
Міцність на стиск у віці 3 діб, МПа	$y_2=44,2+8,02 \cdot x_1-0,23 \cdot x_2+0,9 \cdot x_1 x_2-0,52 \cdot x_1^2-2,17 \cdot x_2^2$
Міцність на стиск у віці 7 діб, МПа	$y_3=58,43+7,58 \cdot x_1+0,02 \cdot x_2+0,48 \cdot x_1 x_2-4,74 \cdot x_1^2-1,04 \cdot x_2^2$
Міцність на стиск у віці 28 діб, МПа	$y_4=78,59+13,44 \cdot x_1+1,58 \cdot x_2+0,95 \cdot x_1 x_2-2,5 \cdot x_1^2-0,65 \cdot x_2^2$

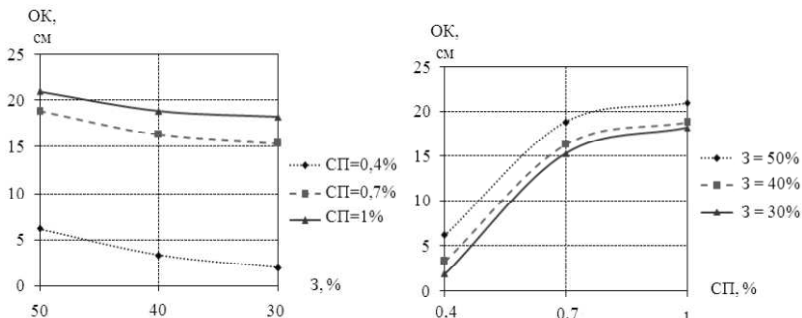


Рис. 4. Вплив технологічних факторів на рухливість бетонних сумішей на основі золівмісного ЦНВ

Аналізуючи графіки, наведені на рис.4, приходимо до висновку, що вміст добавки суперпластифікатора суттєво впливає на рухливість бетонів, на основі золівмісного ЦНВ. При збільшенні його витрати з 0,4% до 1 %, від кількості в'язучого, ОК збільшується з 3...6 см до 17...21 см. Вміст у в'язучому золи-виносу є менш значимим фактором щодо впливу на рухливість.

Отримані дані по легкоукладальності бетонних сумішей з використанням золівмісних ЦНВ дозволили оцінити водопотребу сумішей залежно від нормальної густоти в'язучого. У табл.6 наведена водопотреба жорстких та литих бетонних сумішей залежно від НГ в'язучого та крупності заповнювача при витраті цементу до 500 кг/м³.

Таблиця 6

НГ, %	Водопотреба бетонної суміш, кг/м ³ при її консистенції					
	жорсткій			литій		
	D _{max} =20	D _{max} =10	D _{max} =5	D _{max} =20	D _{max} =10	D _{max} =5
16	105	120	135	145	175	230
18	115	130	145	160	185	240
20	125	140	165	175	200	250
22	135	155	185	190	215	260
24	150	180	220	210	230	275
26	175	200	255	230	245	290

Графічні залежності міцності бетонів від технологічних факторів на стиск наведені на рис.5

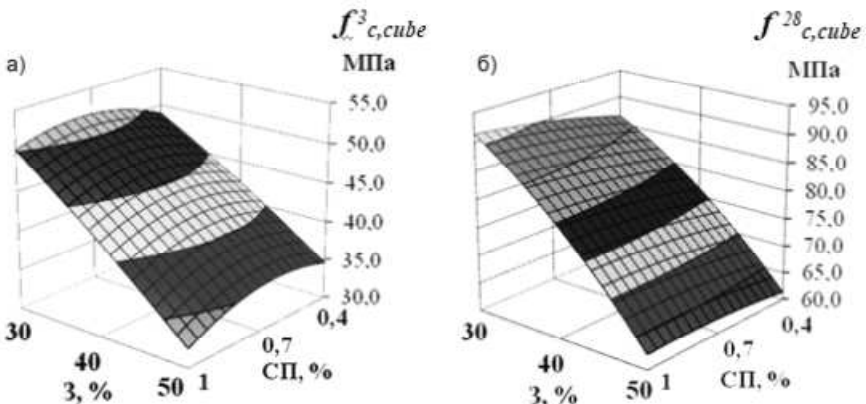


Рис. 6. Вплив технологічних факторів на міцність бетону на стиск на основі золівмісного ЦНВ у віці а) 3 діб, б) 28 діб.

Встановлено, що кінетика твердіння бетонів на основі ЦНВ істотно відрізняється від характеру наростання міцності бетону з ізопластичних сумішей, у які суперпластифікатор вводився традиційною технологією при замішуванні. Вона характеризується інтенсивним набором міцності вже через кілька годин. Навіть при нормальних умовах твердіння забезпечується відпускна міцність близько 20-25 МПа у віці 1 доби.

Висновок. Таким чином, введення пиловидних мінеральних наповнювачів техногенного походження до складу ЦНВ та бетонів дозволяє суттєво покращити їх властивості зокрема міцність та рухомість, а також досягти помітної економії цементного клінкера для бетонів середніх класів за міцністю. Отримання високоміцних, і, зокрема, високотехнологічних бетонів (High Performance Concrete) можливе при використанні цементів низької водопотреби, які містять вказані наповнювачі у кількості 30...60%. При цьому додаткові затрати на помел цілком компенсуються економією портландцементного клінкера.

Виготовлення ЦНВ включає лише одну додаткову операцію – тонкий помол, максимальна енергоємність якого не перевищує 50 кВт год/т цементу і зменшується при використанні сучасним типів млинів - вібраційних, валкових, струменевих. Для отримання 1 кВт год електроенергії на електростан-ціях України затрачається від 0,3... 0,37 кг умовного палива, енергозатрати на отримання клінкера становлять 120...140 кг ум.п /т для заводів сухого способу та до 240 кг для заводів мокрого способу [6]. При економії 50% клінкера зменшення енергозатрат на його отримання складе 60...120 кг ум.п./т, а збільшення затрат на помол – 15...19 кг ум.п. Таким чином, зменшення енергозатрат може скласти до 100 кг ум.п./т цементу.

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. - М.: Стройиздат, 1998 - 768с. 2. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: Высшая школа, 1987. – 449 с. 3. Цементи низької водопотреби та бетони на їх основі із застосуванням дисперсних техногенних продуктів. Будівельні матеріали та виробу №3. 2012. С. 2-8, Дворкін Л.Й., Дворкин О.Л., Гарницкий Ю.В., Чорная И.В., Марчук В.В. 4. Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. К.: Будівельник, 1991, 136 с. 5. Сычев М.М Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974. – 80 с. 6. Малинина Л.А. Снижение энергозатрат путем рационального выбора цементов. //Бетон и железобетон, №3, 1982. - С.8-9;