

УДК 691.5

В. І. ГОЦ, Р. Ф. РУНОВА, І. І. РУДЕНКО, О. В. ЛАСТІВКА, Т. В. БАБИН

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

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЛУЖНОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ, МОДИФІКОВАНОГО ФАЗАМИ СУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ

Виявлено закономірності процесів структуроутворення та фізико-механічних властивостей лужного шлакопортландцементу залежно від виду модифікуючої фази сульфату кальцію. Доцільність використання сульфату кальцію для модифікації властивостей лужного шлакопортландцементу залежить від фази цієї сполуки, виду і витрати лужного компонента в цементі. Ключову роль відіграє не тільки вид модифікуючої фази сульфату кальцію, але також його витрата в присутності сполук лужних металів. Результатом роботи є розробка та оптимізація складів лужного шлакопортландцементу, модифікованого фазою сульфату кальцію, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-181:2009 при забезпеченні можливості використання як сировинного матеріалу шлакопортландцементу загальнобудівельного призначення. Показано принципову можливість покращення експлуатаційних характеристик лужного шлакопортландцементу шляхом його модифікації фазою напівводного гіпсу.

лужний шлакопортландцемент, сульфат кальцію, модифікація, гідратація, структуроутворення, фізико-механічні властивості

ВСТУП

Використання шлаку дозволяє не лише знизити енергоємність виробництва цементу, але й частково вирішити питання утилізації відходів [1]. Проте клінкерні шлакопортландцементи характеризуються сповільненим тужавленням та низьким наростанням міцності в ранні терміни тверднення в нормальних умовах. Вказаного недоліку можна уникнути шляхом активації шлакової складової сполуками лужних металів [2]. Такий підхід дозволяє значно прискорити темпи нарощування ранньої і підвищення марочної міцності цементів. Однак такі цементи, відомі як лужні цементи, в тому числі з високим вмістом шлаку, не містять у своєму складі гіпс [3]. Це пов'язано з тим, що двоводний сульфат кальцію (СК) бере участь в обмінних реакціях зі сполуками лужних металів і не виконує своєї ролі уповільнювача тужавлення [4, 5]. Проте залишається відкритим питання впливу добавки сульфату кальцію різних фаз на властивості лужного шлакопортландцементу, у тому числі терміни тужавлення, активність, тепловиділення, деформації усадки – розширення. Метою роботи є дослідження особливостей процесів структуроутворення та визначення фізико-механічних властивостей лужного шлакопортландцементу модифікованого різними фазами сульфату кальцію.

СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Предмет досліджень – лужний шлакопортландцемент (ЛШПЦ), модифікований сполуками (фазами) СК: двоводний гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), напівводний гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), ангідрит (CaSO_4). Як лужний компонент в складі цементу (питома поверхня $S_{\text{шт.}} = 4\,500\text{ см}^2/\text{г}$, вміст доменного гранульованого шлаку 50 %) використано соду кальциновану технічну (Na_2CO_3). Кінетику набору міцності цементів досліджено на зразках-балочках цементно-піщаного розчину 1:3 розміром $4 \times 4 \times 16\text{ см}$. Умови тверднення зразків нормальні: температура $t = 20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, вологість $W = 100\%$. Для виявлення особливостей структуроутворення ЛШПЦ використано рентгенофазовий (РФА) і диференційно-термічний методи аналізу (ДТА).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Двоводний гіпс. При введенні фази $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до складу лужного шлакопортландцементу в діапазоні 2,5–10,5 % терміни тузавлення незадовільно короткі і знаходяться в межах 8...38 хв. (рис. 1, а). В початковий період гідратації спостерігається реакція обміну між СК і кальцинованою содою з утворенням тенардиту (Na_2SO_4) ($d = 0,463; 0,281; 0,231; 0,186$ нм), що призводить до швидкого скорочення термінів тузавлення цементу (рис. 2, а). Утворення тенардиту підтверджено наявністю на термограмах ендоефекту при температурі 880 °С (рис. 2, б). Присутність СК у вигляді двоводного гіпсу в складі лужного шлакопортландцементу негативно впливає і на його активність (рис. 3, а): після 2 діб тверднення міцність на стиск становила 5,0...7,9 МПа, після 28 діб – 22,0...28,1 МПа. Для порівняння міцність на стиск контрольного складу: після 2 діб тверднення – 16 МПа, після 28 діб – 39,6 МПа.

Напівводний гіпс. Введення фази $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ до складу ЛШПЦ дозволяє подовжити терміни тузавлення (рис. 1, в). Навіть при мінімальному вмісті добавки початок тузавлення подовжується до 30...48 хв. Із підвищенням її вмісту строки тузавлення цементу суттєво розширюються. Подовження термінів тузавлення цементу пов'язано із зменшенням розчинності напівводного гіпсу в присутності кальцинованої соди і, відповідно, із зменшенням імовірності протікання обмінної реакції, що визначає формування лужних і лужноземельних гідросилікатів при забезпеченні ролі СК як сповільнювача тузавлення (рис. 2). За результатами РФА фазовий склад гідратних новоутворень цементу з добавкою СК в цьому випадку характеризується відсутністю тенардиту і представлений гідросилікатами кальцію $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CSH (B)) ($d = 0,307; 0,280$ нм), $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_2SH (II)) ($d = 0,28; 0,240; 0,307$ нм), портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 0,263; 0,495; 0,193$ нм) і піктолітом $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{OH}$ ($d = 0,423; 0,274; 0,193; 0,205$ нм). Наявність виявлених фаз підтверджуються результатами ДТА. Так, для гідросилікатів кальцію відмічено ефект в інтервалі температур 145...200 °С і екзоэффект при 910 °С. Про наявність піктоліту в продуктах гідратації свідчить ефект в інтервалі температур 750...775 °С.

Добавка напівводного гіпсу в складі ЛШПЦ підвищує активність цементу. Так, міцність на стиск цементу, модифікованого добавкою СК, перевищує показники контрольного складу: після 7 діб тверднення – 31...32 МПа, після 28 діб – 42...43 МПа (контрольний склад – 29,5 МПа і 39,6 МПа, відповідно).

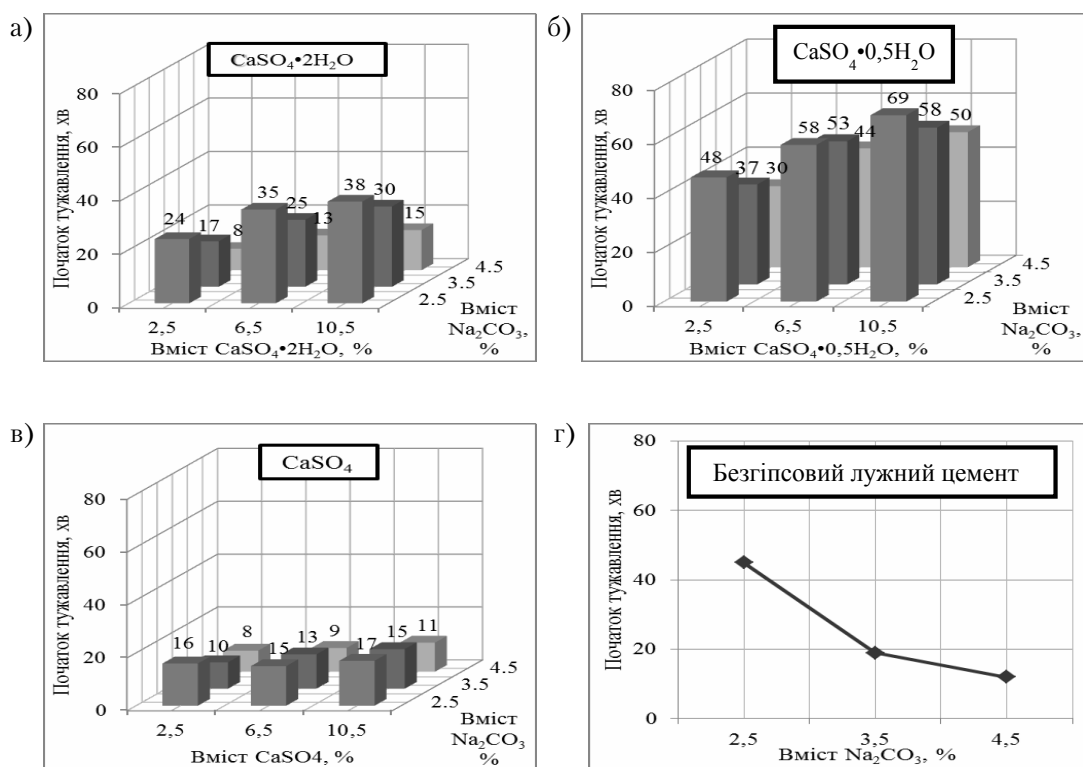


Рисунок 1 – Зміна термінів тузавлення лужного шлакопортландцементу, модифікованого сполуками сульфату кальцію: а) двоводний гіпс, б) напівводний гіпс, в) ангідрит, г) безгіпсовий лужний цемент (для порівняння).

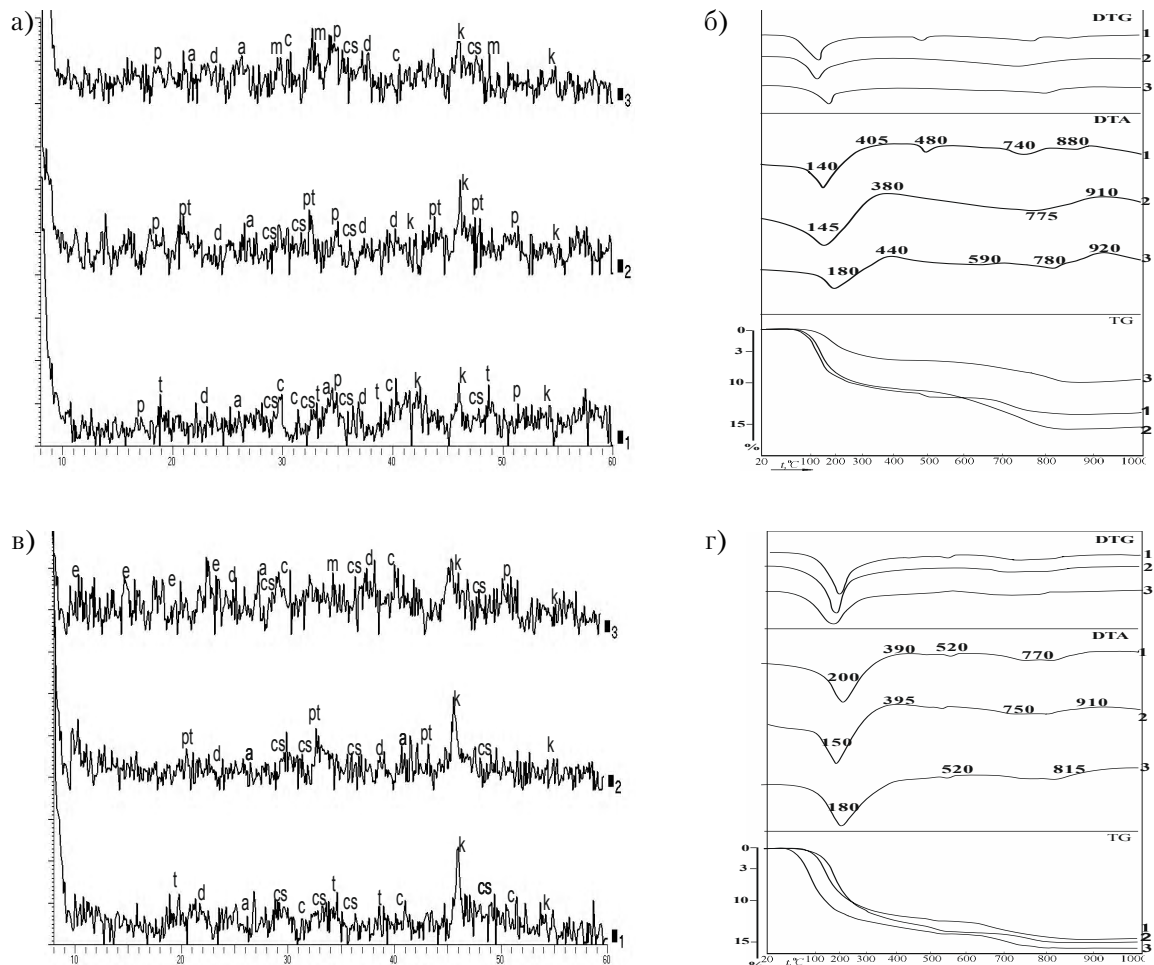


Рисунок 2 – РФА (а, в) і ДТА (в, г) ЛШПЦ після 2 і 28 діб тверднення, відповідно, при використанні в складі сполук СК: 1) двоводний гіпс, 2) напівводний гіпс, 3) ангідрит. Умовні позначення: р – портландит, cs – гідросилікати кальцію (C_2SH (А)), (CSH (В)), t – тенардит, pt – пектоліт, m – мірабіліт; а – трикальцієвий силікат, d – двокальцієвий силікат, k – трикальцієвий алюмінат, е – етрингіт.

Ангідрит. Модифікація ЛШПЦ добавкою ангідриту скорочує початок тужавлення цементних систем до 8...17 хв та негативно впливає на міцнісні показники (рис. 3, д, е). Так, після 2 діб тверднення міцність на стиск цементу складає – 5,5... 7,0 МПа, після 28 діб – 16,0...17,5 МПа. Зафіксовано появу тріщин на поверхні зразків і їх руйнування, що супроводжує виявлене утворення вторинного етрингіту ($d = 0,563; 0,468; 0,388; 0,886$ нм) при гідратації цементу (рис. 2, в).

ВИСНОВКИ

Доцільність використання СК для модифікації властивостей лужного шлакопортландцементу залежить від фази цієї сполуки, виду і витрати лужного компонента. Добавка напівводного гіпсу дозволяє регулювати термінами тужавлення такого цементу, підвищити його ранню і марочну міцність. Ефект дії цієї фази СК визначається виконанням ролі уповільнювача тужавлення цементу без протікання обмінних реакцій зі сполуками лужних металів. Таким чином, виявлено принципову можливість використання клінкерного шлакопортландцементу загальнобудівельного призначення в ролі сировинного матеріалу для одержання ЛШПЦ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ушеров-Маршак А. Шлакопортландцемент и бетон [Текст] / А. Ушеров-Маршак, З. Гергичны, Я. Маломенши. – Х. : Колорит, 2004. – 154 с.

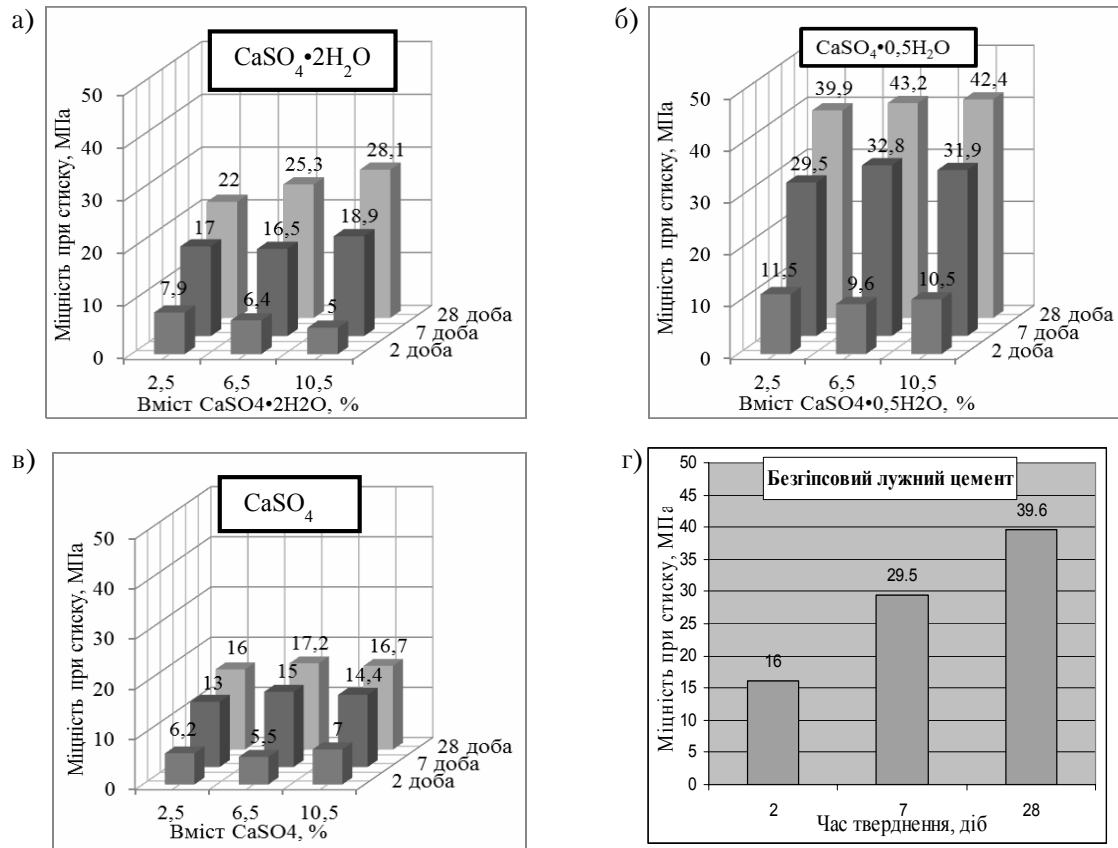


Рисунок 3 – Зміна міцності при стиску лужного шлакопортландцементу, модифікованого сполуками сульфату кальцію: а) двоводний гіпс, б) напівводний гіпс, в) ангідрит, г) безгіпсовий лужний цемент (для порівняння).

- Пушкарьова, К. К. Особливості регулювання властивостей лужних шлакопортландцементів [Текст] / К. К. Пушкарьова, О. А. Гончар, О. П. Бондаренко // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури : зб. наук праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2007. – Том 3, № 2 : Сучасне промислове та цивільне будівництво. – С. 17–27.
- Лужно-активовані шлакопортландцементи [Текст] / П. В. Кривенко, О. М. Петропавловський, О. Г. Гелевера, Г. В. Вознюк та ін. // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка : ДонНАБА, 2009. – Вип. 2012-1(93) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 123–131.
- Эффективные быстротвердеющие безгипсовые портландцементы [Текст] / М. А. Саницкий, Х. С. Соболев, Г. Я. Шевчук, Ю. А. Лоскутов и др. // Цемент, 1989. – №8. – С. 16–17.
- Безгипсовый портландцемент с добавкой поташа для зимнего бетонирования [Текст] / Л. Г. Шпынова, М. А. Саницкий, О. Я. Шийко, О. С. Иванова // Бетон и железобетон, 1988. – № 3. – С. 21–23.

Отримано 11.12.2013

В. И. ГОЦ, Р. Ф. РУНОВА, И. И. РУДЕНКО, О. В. ЛАСТИВКА, Т. В. БАБИН СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФАЗАМИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов

им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры

Выявлены закономерности процессов структурообразования и физико-механических свойств щелочного шлакопортландцемента в зависимости от вида модифицирующей фазы сульфата кальция. Целесообразность использования сульфата кальция для модификации свойств щелочного шлакопортландцемента зависит от фазы этого соединения, вида и расхода щелочного компонента в цементе. Ключевую роль играет не только вид модифицирующей фазы сульфата кальция, но также его расход в присутствии соединений щелочных металлов. Результатом работы является разработка

и оптимизация составов щелочного шлакопортландцемента, модифицированного фазами сульфата кальция, который отвечает требованиям ДСТУ Б В.2.7-181:2009, при обеспечении возможности использования в качестве сырьевого материала шлакопортландцемента общестроительного назначения. Показана принципиальная возможность улучшения эксплуатационных характеристик щелочного шлакопортландцемента путем его модификации фазой полуводного гипса.

щелочной шлакопортландцемент, сульфат кальция, модификация, гидратация, структурообразование, физико-механические свойства

VOLODIMIR GOTS, RAISA RUNOVA, IGOR RUDENKO, OLES LASTIVKA,
TARAS BABUN

STRUCTURE FORMATION OF MODIFIED ALKALINE SLAG PORTLAND
CEMENT PHASES OF CALCIUM SULFATE

V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National
University of Civil Engineering and Architecture

The regularities of the processes of structure and physico-mechanical properties of alkali slag Portland cement, depending on the type of modifying the phase of calcium sulfate have been found out. Usefulness of calcium sulfate for modifying the properties of the alkali slag Portland cement depends on the phase of the compound, the type and flow alkaline component in cement. Key role is not play by only the form of calcium sulfate modifying phase, but also the flow rate in the presence of alkali metal compounds. Result of work is the development and optimization of alkaline slag Portland cement compositions of the modified phases of calcium sulfate, which meets the requirements of DSTU B V.2.7-181:2009, while ensuring the possibility of using as a raw material of slag Portland cement for general construction purposes. It has been shown that the principal possibility of improving the performance of alkaline slag Portland cement by its modification phase of gips.

alkaline slag cement, calcium sulfate, modification, hydration, structure formation, physical and mechanical properties

Гоц Володимир Іванович – доктор технічних наук, професор, декан будівельно-технологічного факультету Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка ресурсощадних технологій, що сприятиме широкому застосуванню промислових відходів як сировини для виробництва будівельних матеріалів.

Рунова Раїса Федорівна – доктор технічних наук, професор Науково-дослідного інституту в'язучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка ресурсощадних технологій, що сприятиме широкому застосуванню промислових відходів як сировини для виробництва будівельних матеріалів.

Руденко Ігор Ігорович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Науково-дослідного інституту в'язучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних матеріалів з широким вмістом в їх складі технологічних відходів, використання яких є економічно доцільним та дає змогу скоротити енергетичні затрати та витрату сировинних ресурсів при їх виготовленні.

Ластівка Олесь Васильович – аспірант кафедри технології будівельних конструкцій виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка цементів з високим вмістом наповнювачів та добавок техногенного походження при можливості застосування їх в бетонах для монолітного будівництва.

Бабин Тарас Володимирович – студент Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: дослідження в'язучих речовин з заміною частини клінкеру в їх складі відповідними активними наповнювачами та добавками техногенного чи природного походження.

Гоц Владимир Иванович – доктор технических наук, профессор, декан строительного-технологического факультета Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка ресурсосберегающих технологий, которые будут способствовать широкому применению промышленных отходов в качестве сырья для производства строительных материалов.

Рунова Раиса Федоровна – доктор технических наук, профессор Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка ресурсосберегающих технологий, которые будут способствовать широкому применению промышленных отходов в качестве сырья для производства строительных материалов.

Руденко Игорь Игоревич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных материалов с широким содержанием в их составе технологических отходов, использование которых является экономически целесообразным и позволяет сократить энергетические затраты и расход сырьевых ресурсов при их изготовлении.

Ластивка Олесь Васильевич – аспирант кафедры технологит строительных конструкций изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка цементов с высоким содержанием наполнителей и добавок техногенного происхождения при возможности применения их в бетонах для монолитного строительства.

Бабин Тарас Владимирович – студент Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование вяжущих веществ с заменой части клинкера в их составе соответствующими активными наполнителями и добавками техногенного или природного происхождения.

Gots Volodimir – DSc (Eng.), professor, dean of the Building Technology Department, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the development of resource-saving technologies which will contribute to wider application of industrial waste as raw material for the production of building materials.

Runova Raisa – DSc (Eng.), professor, of the V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the development of resource-saving technologies which will contribute to wider application of industrial waste as raw material for the production of building materials.

Rudenko Igor – PhD, senior researcher, V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture Scientific Research Institute for Binders and Materials Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective materials with a wide content in their composition process waste, the use of which is economically feasible and can reduce energy costs and consumption of raw materials in their production.

Lastivka Oles – graduate student Technology Structural Materials and Products Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of cements with a high content of fillers and additives anthropogenic origin with the possibility of using them in concrete for monolithic construction.

Babin Taras – student, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: study binders replacing part of clinker in the composition of their relevant active fillers and additives man-made or natural origin.