

УДК 666.942

ОСОБЛИВОСТІ ТВЕРДНЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ З ДОБАВКАМИ РІЗНОГО СТУПЕНЮ КРИСТАЛІЧНОСТІ

кандидат технічних наук, Токарчук В.В.,
кандидат технічних наук, Флейшер Г.Ю.,
Сокольников В.Ю., Нудченко Л.А.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, Київ

Вивчено процеси гідратації композиційних цементів з силікатовмісними добавками, в яких кремнеземна складова має аморфну, скловидну та змішану (кристалічна та скловидна) структуру. Метою досліджень було проведення порівняльного аналізу особливостей процесу гідратації та властивостей цементів з різними добавками. Вивчено вплив останніх на нормальну густину і строки тужавлення цементного тіста з відповідними добавками та кінетику набору міцності цементів. Встановлено, що добавки які містять кремнезем в аморфному стані недоцільно використовувати при виробництві композиційних цементів, а найбільш ефективно використання добавок із змішаною структурою.

Ключові слова: композиційний цемент, пуццоланова добавка, гідратація, міцність

кандидат технических наук, Токарчук В.В., кандидат технических наук, Флейшер Г.Ю., Сокольников В.Ю., Нудченко Л.А. Особенности твердения композиционных цементов с добавками различной степени кристалличности / Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Украина, Киев

Изучены процессы гидратации композиционных цементов с силикатосодержащими добавками, в которых кремнеземистая составляющая имеет аморфную, стекловидную и смешанную (кристаллическая и стекловидная) структуру. Исследования проводились с целью проведения сравнительного анализа особенностей процесса гидратации и свойств цементов с разными добавками. Изучено влияние последних на нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста с соответствующими добавками и кинетику набора прочности цементов. Установлено, что добавки, которые содержат кремнезем в аморфном состоянии, нецелесообразно использовать при производстве композиционных цементов, а наиболее эффективно использование добавок со смешанной структурой

Ключевые слова: композиционный цемент, пуццолановая

добавка, гидратация, прочность

PhD in Technical Science, V. Tokarchuk, PhD in Technical Science, H. Fleisher, V. Sokoltsov, L. Nudchenko / Special aspects of blended cements hardening with additives with different degree of crystallinity / National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Hydration of blended cements with siliceous additives that are characterized by amorphous, vitreous and combined (crystalline and vitreous) structure is studied. The purpose of the investigation is to compare special aspects of hydration and properties of cements with different additives. The influence of additives on the normal consistency, setting times of cement pastes with additives and strength development of cements is studied. It is determined that use of the additives with amorphous siliceous constituent in cement composition is not rational, while additives with combined structure are the most efficient.

Вступ. У цементній промисловості багатьох розвинених країн останніми роками спостерігається зростання зацікавленості портландцементами з підвищеним вмістом мінеральних добавок [1].

Ресурсо- і енергоємність галузі примусила підприємства шукати шляхи їх зменшення за рахунок зміни технологічних циклів виробництва цементу, а також широкого використання вторинних сировинних матеріалів та відходів [2 – 4].

В останні роки при виробництві композиційних цементів використовуються різні кремнеземвмісні матеріали. Особливості їх структури, при цьому, не враховуються і, як наслідок, характер процесів, які відбуваються при гідратації подібних систем.

Формулювання мети статті та завдань. Однією з задач роботи є проведення порівняльного аналізу впливу активних мінеральних добавок з різною кристалічною будовою на фізико-механічні властивості цементів.

Силікати складають основу багатьох технологічно важливих продуктів та виробів. Ці сполуки присутні в них у кристалічному та аморфному або скловидному стані [5].

Результати досліджень властивостей цементів з активними мінеральними добавками розглядалися у порівнянні між собою та модельними системами в залежності від кристалічної будови матеріалів.

Вивчалися: нормальна густина, строки тужавлення і міцність цементів з різним вмістом вибраних добавок. Фізико-механічні властивості цементів проводилися в малих зразках розміром 20x20x20 мм у віці 1, 3 і 28 діб. Вміст добавок в цементах складав від 10 до 50 мас.% через кожні 10 мас.%.

Виклад основного матеріалу статті. Як відомо [6], кремнезем в силікатних матеріалів може знаходитися в різному стані.

Добавки з гідратним (аморфним) кремнеземом. Найбільш поширеними представниками таких матеріалів є опока і трепел. Було вивчено вплив цих добавок на нормальну густину та строки тужавлення цементів (табл.1).

Таблиця 1

Нормальна густина і строки тужавлення цементів з добавками

Вид добавки	Вміст добавки, мас.%	НГ, мас.%	Строки тужавлення, г - хв	
			початок	закінчення
Опока	10	31,2	0 – 54	1 – 32
	20	34,2	0 – 49	1 – 17
	30	37,5	0 – 47	1 – 27
	40	40,8	0 – 47	1 – 20
	50	46,8	0 – 54	1 – 40
Трепел	10	30,0	0 – 45	1 – 55
	20	35,0	0 – 50	1 – 25
	30	38,2	1 – 05	1 – 55
	40	40,4	1 – 15	2 – 10
	50	47,4	1 – 25	2 – 20

При введенні добавок опоки і трепелу на нормальну відбувається поступове збільшення значень нормальної густини від 5,4 % при введенні 10 мас.% добавки опоки до 58,1 % при введенні 50 мас.% добавки. При введенні добавки трепелу цей показник коливається відповідно від 1,3 до 60,8 %. Загалом можна стверджувати, що вплив досліджуваних добавок на нормальну густину цементного тіста носить практично ідентичний характер.

Строки тужавлення при введенні добавки опоки і трепелу в цемент змінюються дещо по різному. Початок тужавлення при збільшенні їх концентрацій поступово подовжується. Але, якщо при введенні добавки трепелу цей процес відбувається монотонно, то при введенні опоки – такої поступовості не відмічається. Закінчення процесу тужавлення при введенні цих добавок принципово відрізняється. Так, у випадку опоки, відбувається скорочення термінів

тужавлення при концентраціях до 40 мас.%, а потім подовження. Подовження строків тужавлення при застосуванні трепелу відбувається монотонно із збільшенням його вмісту.

Вивчення впливу вмісту добавок на фізико-механічні властивості цементів у віці 1 доби свідчить, що кращі результати мають зразки з добавкою трепелу при концентраціях до 20 мас.% (з максимумом при вмісті 10 мас.% трепелу). При подальшому збільшенні вмісту добавок в цементах міцність цементів з опокою стає вищою (рис.4.1).

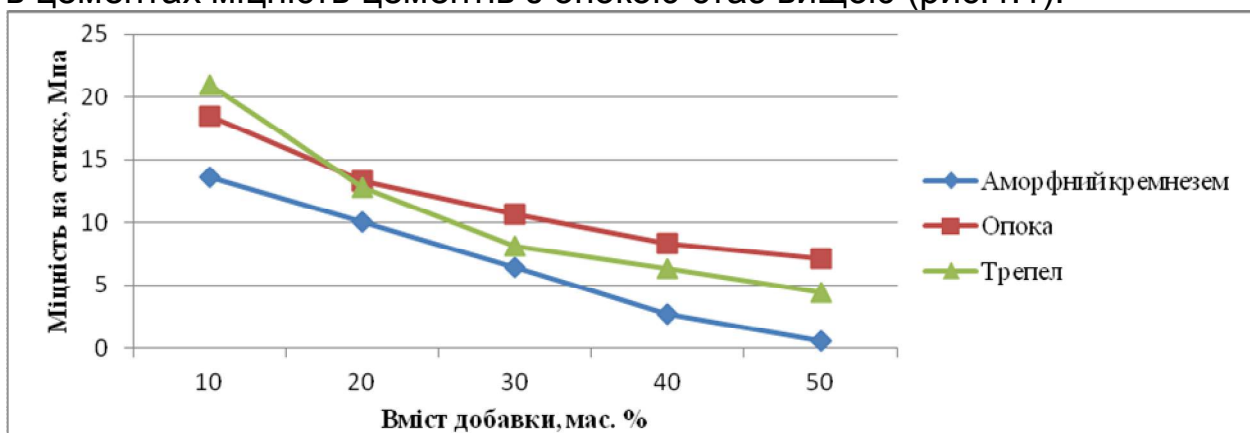


Рис.1 – Вплив добавок, які містять аморфний кремнезем на міцність цементів у віці 1 доби

Слід зазначити, що в'язучі з аморфним кремнеземом після 1 доби тверднення мають міцність меншу ніж з добавками опоки та трепелу.

Після 3-х діб тверднення міцність цементів з добавкою опоки, в усьому вивченому діапазоні концентрацій вища ніж з трепелом і аморфним кремнеземом (рис.2). Слід зазначити, що при вмісті обох добавок при концентраціях більше 20 мас.% відбувається досить різкий спад показників міцності цементів.

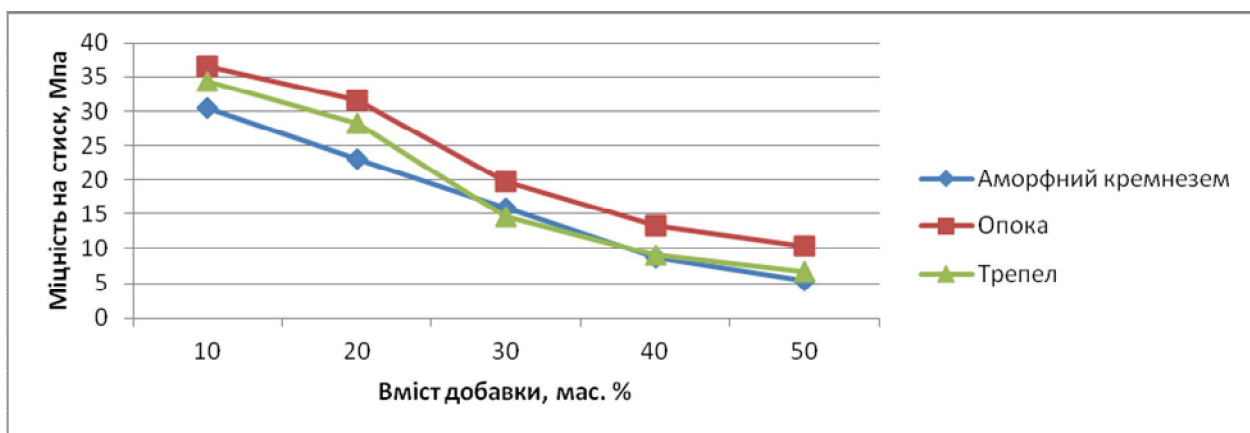


Рис.2 – Вплив добавок з аморфним кремнеземом на міцність цементів у віці 3 доби

Після 28 діб тверднення характер залежності міцності від концентрації добавок дещо змінився (рис.3).

Відмічається різке зниження показників міцності цементів з усіма добавками при їх концентрації більше 40 мас. %.

Слід зазначити той факт, що основні фізико-механічні характеристики (нормальна густина, строки тужавлення, міцність) цементів з добавками аморфного кремнезему, опоки і трепелу мають однаковий характер.

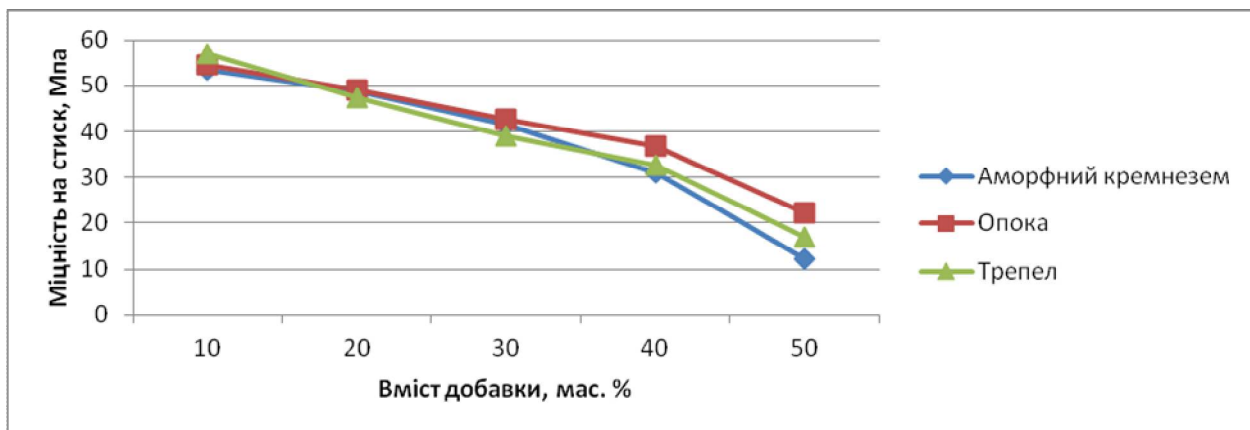


Рис.3 – Вплив добавок з аморфним кремнеземом на міцність цементів у віці 28 діб

Загалом можна зробити висновок, що використання активних мінеральних добавок з вмістом кремнезему переважно в аморфному стані при виробництві композиційних цементів не є доцільним. Якщо основними негативними властивостями композиційних цементів є повільний набір міцності в ранні строки тверднення, то використання добавок з вмістом кремнезему переважно в аморфному стані може призводити до ще більшого погіршення цього показника.

Добавки із скловидною складовою. До таких добавок можна віднести зола-винесення, яка складається переважно з алюмосилікатного скла і незначної кількості сполук заліза. Нормальна густина цементного тіста з добавкою золи-винесення носить неоднозначний характер (табл.2).

Таблиця 4.2

Нормальна густина і строки тужавлення цементів з добавкою золи-винесення

Вид добавки	Вміст добавк и, мас. %	НГ, мас. %	Строки тужавлення, г - хв	
			початок	закінчення
Зола-винесення	10	27,6	0 – 48	1 – 08
	20	28,2	0 - 31	1 – 10

	30	28,2	0 – 24	1 – 15
	40	28,2	0 – 41	1 – 21
	50	30,6	0 – 59	1 – 30

Так, при введенні 10 мас.% добавки відбувається деяке зниження водопотреби (на 6,8 %). В діапазоні 20 – 40 мас.% добавки це зниження дещо менше і складає 4,7 %, а при введенні 50 мас.% добавки нормальна густина цементного тіста навіть перевищує значення контрольного зразка на 3,4 %.

Такі ж зміни відбуваються і з строками тужавлення. В діапазоні концентрацій добавки 20 – 30 мас.% відмічається скорочення, а потім поступове подовження строків тужавлення.

Після 1 доби тверднення цементи з добавкою золи-винесення швидко втрачають міцність при збільшенні вмісту добавки (рис.5). Введення 50 мас.% золи-винесення призводить, у порівнянні з 10 мас.% добавки, до зниження міцності цементів практично в 4 рази.

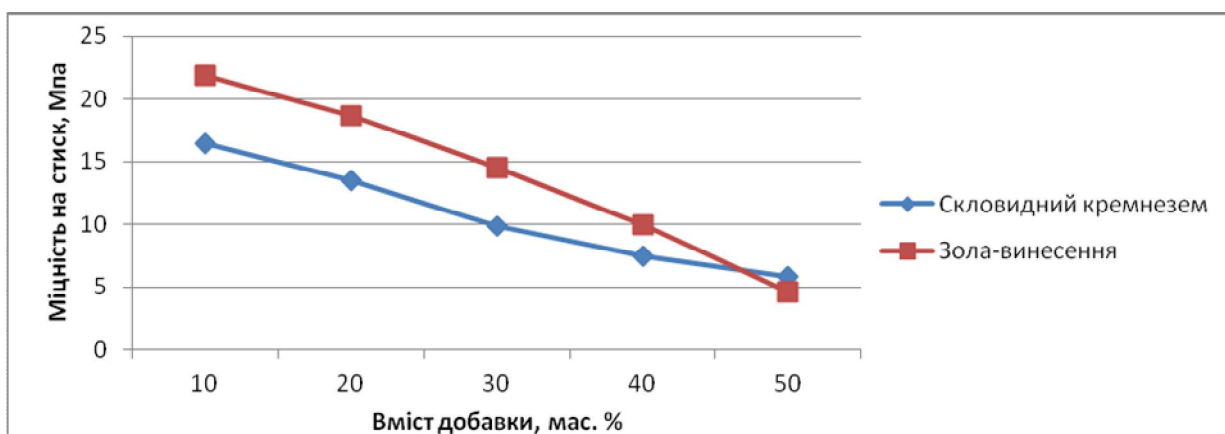


Рис.5 – Вплив добавок із скловидним кремнеземом на міцність цементів у віці 1 доби

Після 3-х діб тверднення характер кривих залежності міцності цементів від вмісту добавок залишається аналогічним попередньому (рис.6).

Як і після 1 доби тверднення: із збільшенням вмісту добавок міцність знижується. Так, наприклад, при порівнянні цього показника у цементів з 10 мас.% золи-винесення з цементом з 50 мас.% добавки зниження міцності складає майже 55 %. Але це падіння міцності дещо менше, ніж після 1 доби тверднення зразків, яке складало практично 83 %.

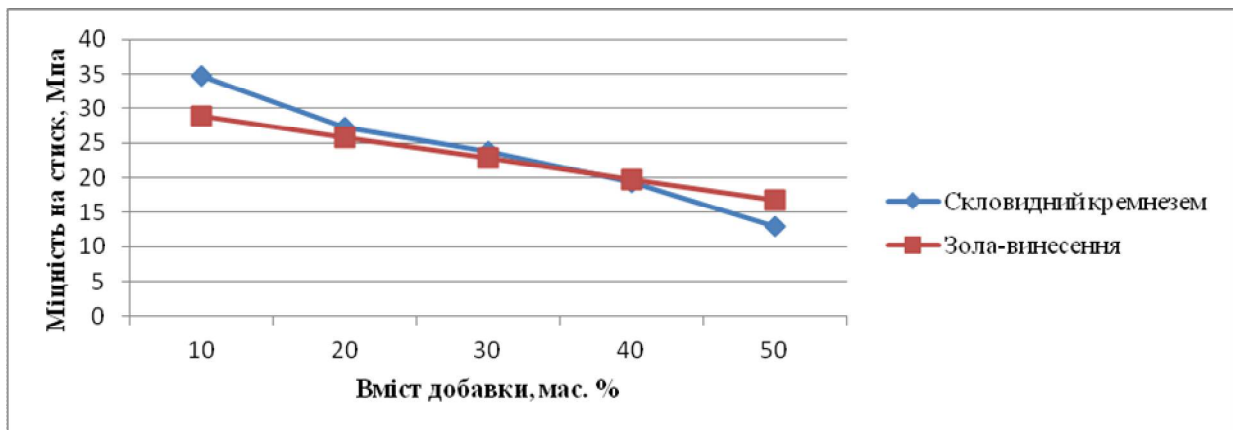


Рис.6 – Вплив добавок із скловидним кремнеземом на міцність цементів у віці 3 доби

Після 28 діб тверднення також відмічається монотонне зниження міцності цементів із збільшенням вмісту добавок, але її зменшення у порівнянні при вмісті останніх 10 і 50 мас.% складає тільки 21 % (рис.7).

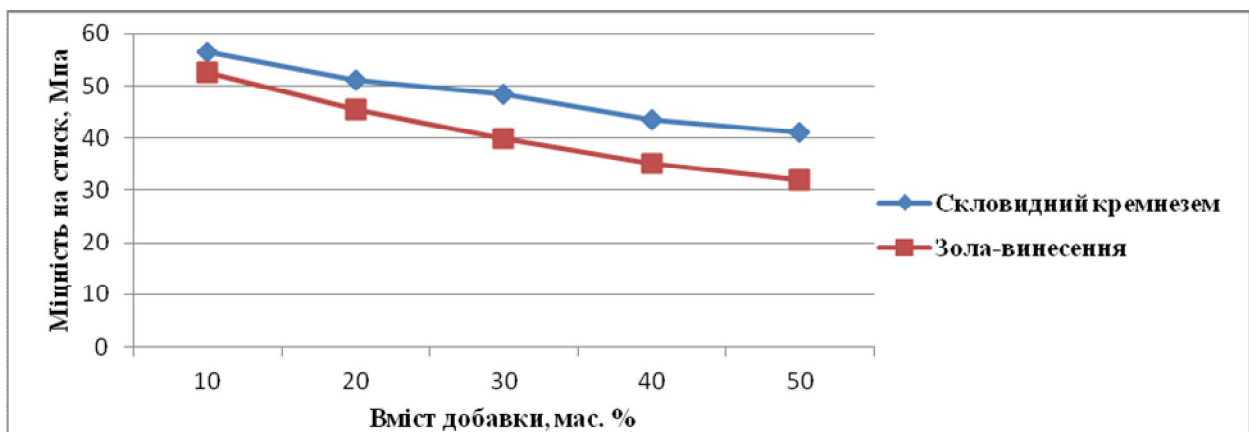


Рис.7 – Вплив добавок із скловидним кремнеземом на міцність цементів у віці 28 діб

Це може бути свідченням того, що із збільшенням часу проходження процесу гідратації цементів відбувається поступове перетворення гелевидних новоутворень в кристалічну фазу, що і призводить до менших втрат міцності цементів.

Слід зазначити, що характер кривих міцності цементів з добавками скловидного кремнезему і золи винесення мають схожий вид. Вища міцність в'язучих з добавкою золи-винесення може пояснюватися наявністю в її складі лужних оксидів, які інтенсифікують процес гідратації клінкерних мінералів та незначної кількості кристалічних утворень, що відіграють роль мікронаповнювачів.

В цілому, добавки в яких міститься кремнезем переважно в скловидному стані більше підходять до використання при виробництві композиційних цементів у порівнянні з добавками де він знаходиться в аморфному стані.

Добавки із змішанною (кристалічною і скловидною) структурою. В якості добавок, які містять в своєму складі кристалічну і скловидну структуру вибрані гранульований доменний шлак (техногенний продукт) та базальт (вулканічна порода). Обидва матеріали характеризуються наявністю склофази та кристалічних мінералів. Відмінністю є присутність в гранульованому доменному шлаку мінералів, які мають гідравлічну активність на відміну від базальту, в якому кристалічна фаза представлена інертними мінералами.

Вивчення впливу добавок базальту та гранульованого доменного шлаку на нормальну густину цементного тіста та строки тужавлення дозволяє зробити наступні висновки (табл.3).

Таблиця 3

Нормальна густина і строки тужавлення цементів з добавками базальту та гранульованого доменного шлаку

Вид добавки	Вміст добавок, мас. %	НГ, мас. %	Строки тужавлення, г - хв	
			початок	закінчення
Базальт	10	29,0	0 – 56	1 – 48
	20	28,5	0 – 50	1 – 54
	30	28,5	0 – 53	1 – 58
	40	28,0	1 – 09	2 – 10
	50	28,0	1 – 10	2 – 14
Доменний шлак	10	27,6	0 – 49	1 – 25
	20	27,6	0 – 58	1 – 27
	30	27,6	1 – 01	1 – 28
	40	27,6	1 – 05	1 – 30
	50	27,6	1 – 08	1 – 41

Слід зазначити, що обидві добавки мають однаковий вплив на нормальну густину цементного тіста: із збільшенням вмісту добавок в цементі цей показник практично не зазнає змін Аналогічно діють ці

добавки і на строки тужавлення, а саме характерне поступове збільшення як початку, так і закінчення цього процесу.

Можна відмітити, що вплив добавок на процес тужавлення не дуже значний. Відмічається подовження строків початку процесу на 3 – 14 хвилини для базальту та 9 – 19 хвилин для гранульованого доменного шлаку, а закінчення цього процесу, при збільшенні вмісту добавок, подовжується відповідно на 6 – 28 та 2 – 16 хвилин.

Після 1 доби тверднення найвища міцність, в усьому вивченому діапазоні введення добавок, у цементів з добавкою гранульованого доменного шлаку (рис.7).

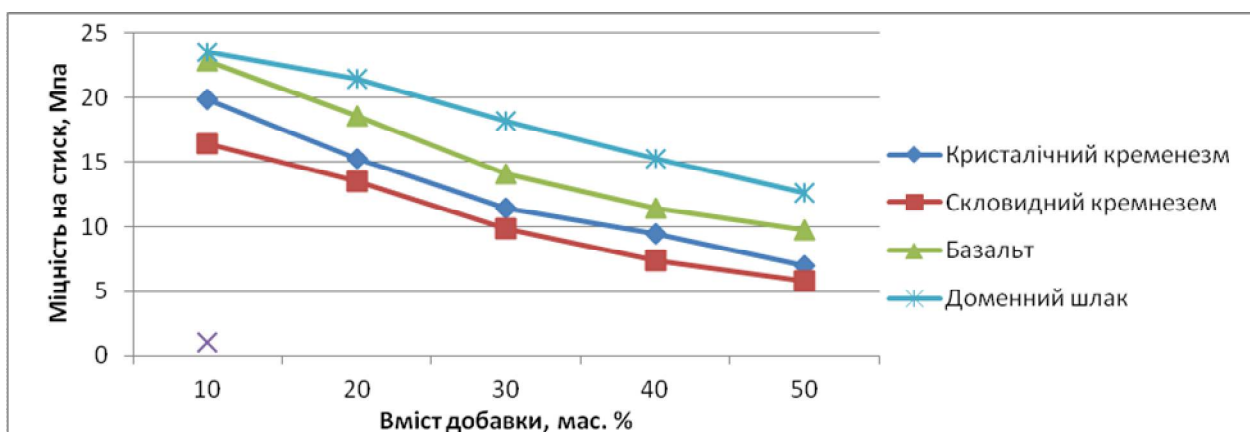


Рис.7 – Вплив добавок із кремнеземом змішаної структури на міцність цементів у віці 1 доби

Міцність цементів з базальтом відстає по цьому показнику на 7 – 23 % відповідно при введенні від 10 до 50 мас.% добавок. Скоріше за все це можна пояснити тим, що кристалічна фаза базальту не проявляє гідралічні властивості на відміну від гранульованого доменного шлаку.

Слід зазначити, що цементи з добавкою кристалічного та скловидного кремнезему по міцності відстають по міцності від цементів з гранульованим доменним шлаком та базальтом.

Після 3-х діб тверднення характер впливу добавок на міцність цементів дещо змінюється (рис.8). Найбільшу міцність мають зразки цементів з добавкою базальту (до 30 мас.%) та кристалічного кремнезему (до 40 мас.%). Скоріше за все їх кристалічна складова відіграє роль мікронаповнювачів, що в умовах незавершеної кристалічної будови цементного каменю є посилюючим елементом структури.

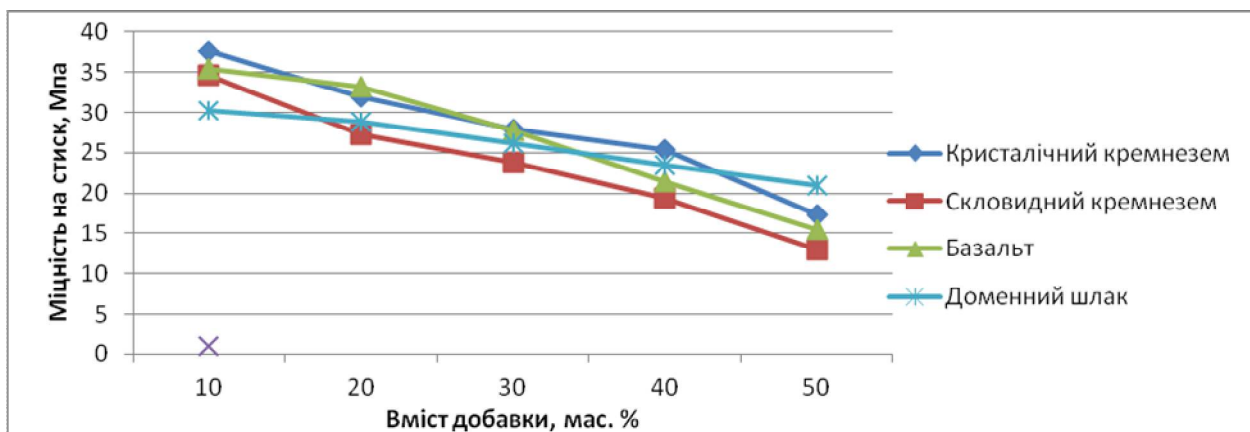


Рис.8 – Вплив домішок із кремнеземом змішаної структури на міцність цементів у віці 3 днів

Найвищу міцність при введенні значної кількості домішок (30 – 50 мас.%) мають цементи з домішкою гранульованого доменного шлаку, що опосередковано підтверджує приведені пояснення.

При досягненні 28 доби тверднення міцність цементів з усіма домішками має практично однакові показники (рис.9). Найвища вона при введенні 10 мас.% домішки для цементів з базальтом: на 8 % більшу ніж цементи з гранульованим доменним шлаком. Подальше збільшення вмісту домішок знижує міцність цементів з базальтом і, в подальшому, вона найменша. Цікаво, що міцність цементів із скловидним кремнеземом при концентраціях більше 30 мас.% найвища. Цей факт підтверджує припущення, що при виробництві композиційних цементів доцільно використовувати домішки змішаної структури.

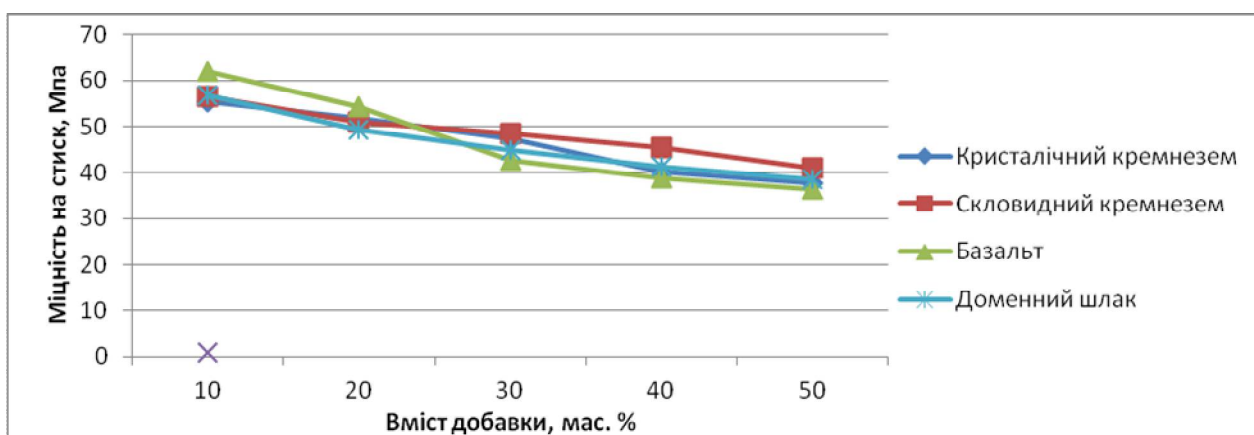


Рис.9 – Вплив домішок із кремнеземом змішаної структури на міцність цементів у віці 28 днів

Порівняльний аналіз впливу вмісту різних домішок на фізико-механічні характеристики цементів після 1 доби тверднення свідчить, що в усьому вивченному діапазоні їх концентрацій найбільшу міцність

мають в'яжучі з добавкою гранульованого доменного шлаку, а наступне місце по цьому показнику – базальт і зола-винесення. При введенні більше 30 мас.% золи-винесення відбувається більше падіння міцності ніж з добавками базальту.

Після 3-х діб тверднення найбільшу міцність мають цементи з базальтом, при концентраціях до 20 мас.%, а потім починається монотонне відставання.

На основі отриманих результатів, можна стверджувати, що у віці 28 діб в'яжучі з добавками базальту і гранульованого доменного шлаку по міцності знаходяться практично на одному рівні. Значне зростання її при введенні базальту у порівнянні з гранульованим доменним шлаком при вмісті до 30 мас.% може пояснюватися зміцненням цементного каменю за рахунок наявності інертної кристалічної складової в базальті. Вона відіграє роль мікронаповнювача в цементі.

Висновки. Таким чином, можна зробити висновок, що активні мінеральні добавки в залежності від своєї кристалічної структури по різному впливають на міцність цементів в залежності від строків тужавлення, а цілий ряд добавок не можуть бути використані в якості кремнеземвміщуючих добавок при виробництві композиційних цементів оскільки при їх введенні відбувається значне збільшення нормальної густини цементного тіста. В першу чергу, це відноситься до матеріалів, які містять в своєму складі аморфні силікати. Збільшення нормальної густини безумовно може призвести до значного погіршення міцності цементного каменю. Такий висновок підтверджується результатами випробувань фізико-механічних характеристик цементів з добавками, що досліджувалися. Тому, з цієї точки зору, найбільш перспективним є використання добавок, які містять в своєму складі скловидний і кристалічний кремнезем.

Література:

1. Каушанский В.Е. Использование техногенных материалов для экономии энергосырьевых ресурсов в технологии цементов / В.Е. Каушанский // II Международное совещание по химии и технологии цемента. – 2000. – Том 2. – С. 133-140
2. Соболев Х.С. Влияние активных минеральных добавок на свойства композиционных цементов / Х.С. Соболев, Т.Е. Марків, М.А. Саницький, Г. В. Когуч // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2003. – № 488. – С. 274-278.
3. Бабачев Г.Н. Зола и шлаки в производстве строительных материалов / Г.Н. Бабачев. – К.: Будівельник, 1987. – 136 с.
4. Magistri M. Investigation on the reactivity of cement additives in blended cements [Online resource] / M. Magistri, A. L. Presto. – Access mode:

http://cadd.mapei.com/wp-content/uploads/2016/03/2015-10-FSN1218_ICCC-2015_Magistri_Lo-Presti_Blended-Cements.pdf.

5. Сокольников В.Ю. Влияние состава минеральных добавок на свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свидерский // Технологический аудит и резервы производства. – 2014. – № 5 (17). – С.19-22.
6. Пащенко А.А. Физическая химия силикатов: Учебник для студентов вузов / А.А. Пащенко, А. А. Мясников, Е.А. Мясникова; под. ред. Пащенко А.А. – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.

References:

1. Kaushanskiy V. Ye. Ispolzovanie tekhnogennykh materialov dlya ekonomii energosyrevykh resursov v tekhnologii tsementov / V. Ye. Kaushanskiy // II Mezhdunarodnoe soveshchanie po khimii i tekhnologii tsementa. – 2000. – Tom 2. – S. 133-140
2. Sobolj Kh.S. Vplyv aktyvnykh mineralnykh dodatkov na vlastyvoli kompozycyjnykh cementiv / Kh.S. Sobolj, T.Je. Markiv, M.A. Sanycjkyj, Gh. V. Koghuch // Visnyk Nacionaljnogho universytetu "Ljvivs'jka politekhnika". "Khimija, tekhnologhija rečovyn ta jikh zastosuvannja". – 2003. – № 488. – S. 274-278.
3. Babachev G N. Zoly i shlaki v proizvodstve stroitelnykh materialov / G.N. Babachev. – K.: Budivelnik, 1987. – 136 s.
4. Magistri M. Investigation on the reactivity of cement additives in blended cements [Online source] / M. Magistri, A.L. Presto. – Access mode: http://cadd.mapei.com/wp-content/uploads/2016/03/2015-10-FSN1218_ICCC-2015_Magistri_Lo-Presti_Blended-Cements.pdf.
5. Sokoljcov V.Ju. Vplyv skladu mineralnykh dobavok na vlastyvoli cementiv/ V.Ju. Sokoljcov, V.V. Tokarchuk, V.A. Svidersjkyj // Tekhnologhycheskyj audyt y rezervi proyzvodstva. – 2014. – № 5 (17). – S.19-22.
6. Pashchenko A.A. Fizicheskaya khimiya silikatov: Uchebnik dlya studentov vuzov / A.A. Pashchenko, A.A. Myasnikov, Ye.A. Myasnikova; pod. red. Pashchenko A.A. – M.: Vysshaya shkola, 1986. – 368 s.