

Барабаш Иван Васильевич, д-р техн. наук, профессор,
проректор по научно-педагогической работе, Одесская
государственная академия строительства и архитектуры,
г. Одесса (Украина)

Зубченко Наталья Анатольевна, инженер, аспирант, Одесская
государственная академия строительства и архитектуры,
г. Одесса (Украина)

СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НА АКТИВИРОВАННОМ КОМПОЗИЦИОННОМ ЦЕМЕНТЕ

PROPERTIES OF BUILDING COMPOSITES ON ACTIVATED COMPOSITE CEMENT

АННОТАЦИЯ

Целью работы является получение энерго- и ресурсоэффективных композиционных цементов и бетонов на их основе за счет использования техногенных отходов и применения механоактивации. Исследованы свойства цементного камня и бетона на механоактивированном композиционном цементе. Проводились планированные многофакторные эксперименты. Установлено, что введение микрокремнезема и активация в трибомеханоактиваторе повышают прочность цементного камня и снижают его начальную поврежденность. Показано, что за счет применения композиционного вяжущего можно получить бетоны с высокой прочностью уже в ранние сроки твердения. Механоактивация вяжущего повышает прочность бетона в 3-х дневном возрасте на 4..8 МПа, в 28 дневном – на 4..6 МПа. Введение 10% микрокремнезема в композиционное вяжущее увеличивает прочность бетона на 5..8 МПа. Вяжущие с количеством шлака 60% и микрокремнезема 10% позволяют получать бетоны, по прочности и морозостойкости не уступающие бетонам на исходном клинкерном портландцементе. За счет механоактивации вяжущего морозостойкость бетонов повышается на 50 циклов.

ABSTRACT

The purpose of the study is to obtain energy and resource-efficient composite cements and concretes based on them through the use of technogenic waste and mechanical activation. The properties of cement stone and concrete on the mechanically activated composite cement were investigated. Planned multifactor experiments were conducted. It has been established that the introduction of silica

fume and activation in tribo-mechanical activator increases the strength of cement paste and reduces the initial damage. It is shown that through the use of composite binder can be obtained with high strength concrete already in the early stages of hardening. Mechanical activation of the binder increases the strength of concrete in 3 days of age on 4..8 MPa, in 28 day of age on 4..6 MPa. The introduction of 10% silica fume in composite binder increases the strength of concrete at 5..8 MPa. Binders with the amount of slag 60% and 10% silica fume allow making concrete, strength and frost are not inferior to the original concrete on Portland clinker. Due to mechanical activation binder concrete frost resistance increases by 50 cycles.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение доменных шлаков является одним из известных путей снижения энерго- и материалоемкости производства гидравлических вяжущих. Одним из наиболее эффективных методов применения шлаков можно считать их использование в композиционных цементах [1, 2], т.е. вяжущих, содержащих помимо клинкера не менее двух основных компонентов, в состав которых входит до 80% минеральных добавок. При этом в композиционном цементе совместно с доменным шлаком целесообразно использовать микрокремнезем в качестве пуццоланы [3].

Весьма ограничена научная информация о технологических приемах повышения эффективности композиционных вяжущих за счет дополнительной активации. Поэтому актуальной является задача изучения возможности применения механоактивированного композиционного цемента в сочетании с эффективным суперпластификатором.

Целью исследований было получение энерго- и ресурсоэффективных композиционных цементов и бетонов на их основе за счет использования техногенных отходов и применения механоактивации.

Методика исследований

Исследовались свойства цементного камня и бетона на композиционном вяжущем. При изучении свойств цементного камня в вяжущем варьировалось количество микрокремнезема ($5\pm 5\%$), дополнительно введенного в вяжущее на основе ПЦ П/Б-Ш молотого гранулированного шлака ($40\pm 20\%$) и удельная поверхность (тонкость помола) шлака ($400\pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$).

При изучении свойств бетонов на композиционном вяжущем, в качестве компонентов которого использовался клинкер, гипсовый камень, доменный гранулированный шлак комбината «Запорожсталь»

и микрокремнезем, проводился двадцатипятифакторный оптимальный четырёхфакторный эксперимент [4]. Варьировались следующие факторы состава:

X_1 – количество вяжущего (400 ± 100 кг/м³),

X_2 – доля микрокремнезема в вяжущем ($5 \pm 5\%$),

X_3 – доля введенного в вяжущее молотого до $S_{уд} = 400$ м²/кг гранулированного шлака ($30 \pm 30\%$),

X_4 – температура изотермической выдержки твердения бетона ($50 \pm 30^\circ\text{C}$).

Все смеси имели равную подвижность ОК=6±1 см, что достигалось подбором количества воды затворения. Тепловая обработка бетонов проводилась по режиму 2+2+6+2 = 12 часов, при времени изотермической выдержки равном 6 часов. В качестве заполнителей использовался гранитный щебень крупностью 5-20 мм и песок с модулем крупности 2,7. Во все смеси вводилась добавка суперпластификатор С-3 в количестве 1% от массы цемента.

Исследования проводились на двух аналогичных сериях образцов: первой – с применением механоактивации вяжущего в трибоактиваторе (длительностью 60 сек), второй (контрольной) – по традиционной технологии [5, 6].

Свойства цементного камня

Прочность цементного камня, изготовленного из теста нормальной густоты, исследовалась в возрасте 3-х и 28-ми суток. Было установлено, что введение микрокремнезема в вяжущее повышает прочность цементного камня в трехсуточном возрасте на 6..8 МПа для активированных составов и на 4..6 МПа для контрольных. Увеличение количества шлака снижает прочность цементного камня, но прочность как активированных, так и контрольных вяжущих с содержанием 60% шлака в присутствии 10% пуццоланы (микрокремнезема) аналогично прочности вяжущего с 20% шлака без пуццоланового компонента. Повышение степени размола шлака вызывает незначительное повышение прочности цементного камня в возрасте 3-х суток.

За счет механоактивации прочность цементного камня в возрасте 3-х суток возрастала на 8..10 МПа практически для всех исследованных составов шлакосодержащих вяжущих, что составляет от 37 до 46%. Таким образом, механоактивация является эффективным методом повышения активности вяжущего и скорости набора прочности цементного камня. Положительное влияние механоактивации на свойства

цементного камня сохраняется в марочном возрасте. Прочность активированных составов была на 7–8 МПа выше, чем у приготовленных по традиционной технологии аналогичных составов. Это объясняется увеличением активности вяжущего и снижением водопотребности за счет интенсивной технологии приготовления.

Влияние состава вяжущего на прочность цементного камня в двадцативосьмисуточном возрасте аналогично его влиянию в трёхсуточном возрасте при снижении степени влияния количества шлака. Важным техническим результатом можно считать то, что прочность цементного камня с содержанием 60% шлака в присутствии 10% микрокремнезема несколько выше прочности цементного камня на вяжущем с 20% шлака без пуццоланы. То есть использование техногенных отходов в композиционном цементе значительно эффективнее [7,8], нежели в распространённом шлакопортландцементе.

Также определялся коэффициент технологической поврежденности цементного камня по площади K_{Π} – отношение суммы длин проявившихся на образце поверхностных трещин в пределах участка к площади данного участка. Технологические трещины проявлялись при экспонировании образцов в растворе танина (запаренной дубовой коры).

При введении в вяжущее 5% микрокремнезема величина K_{Π} снижается на 12..14% как для активированных, так и для контрольных составов независимо от количества шлака. Составы с количеством микрокремнезема 10% показывают на величину поврежденности на 20..23% ниже, чем составы без пуццоланового компонента. Увеличение количества шлака в вяжущем повышает величину K_{Π} на 4..7%. Поврежденность цементного камня, приготовленного на активированном вяжущем, была на 6..9% ниже, чем у композита, приготовленного по традиционной технологии. Данный эффект можно объяснить, во-первых, снижением количества воды затворения в цементном тесте, во-вторых, большей скоростью и глубиной протекания химических реакций в минералах вяжущего за счет проведения активации.

Свойства бетонов на активированном вяжущем

Анализ показал, что на водопотребность и соответственно В/Ц равноподвижных бетонных смесей наиболее существенно влияет количество вяжущего – по мере его увеличения В/Ц снижается. Содержание микрокремнезема и шлака в композиционном цементе незначительно сказывается на величине В/Ц, при этом по мере увеличения доли данных компонентов водопотребность на две серии смеси незначительно

снижается. Величина В/Ц в смесях на активированном вяжущем на 5..7% ниже, чем у смесей аналогичных составов, приготовленных по традиционной технологии.

Определялась прочность бетонов в возрасте 3-х и 28-ми суток. По результатам определения прочности в 25-ти экспериментальных точках были построены соответствующие 4-х факторные ЭС-модели [9]. По данным ЭС-моделей были построены диаграммы типа «квадраты на квадрате», показанные на рисунке 1а и рисунке 1б. В качестве несущего квадрата выбраны факторы – количество вяжущего и температура изотермической выдержки. Поля, отображающие влияние микрокремнезема и шлака, построены в девяти точках.

Анализ показанных на рисунке диаграмм позволяет сказать, что как для активированных, так и для контрольных составов по мере увеличения количества вяжущего возрастает влияние доли молотого шлака на раннюю прочность бетона. Аналогично большее влияние доли шлака проявляется для бетонов, твердевших с применением тепло-влажностной обработки.

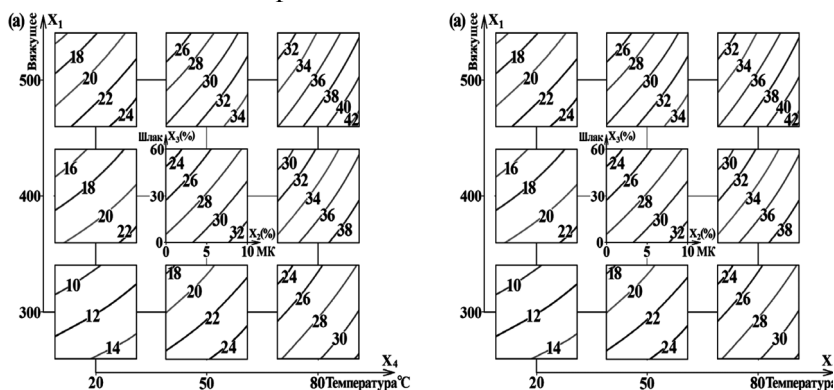


Рисунок 1. Влияние варьируемых факторов состава на прочность бетона в возрасте 3-х суток: а – на активированном композиционном вяжущем, б – приготовленных по традиционной технологии

Эффективность применения микрокремнезема зависит от количества вяжущего и режима твердения бетона. В нормальных условиях за счет введения 10% микрокремнезема прочность бетона возрастает приблизительно на 2 МПа (16..22%) для составов с количеством вяжущего 300 кг/м³ и приблизительно на 4 МПа (18..26%) при использовании 500 кг/м³ вяжущего. В бетонах, твердевших при температуре 50°C, введение микрокремнезема повышает прочность в возрасте 3-х

суток на 3..5 МПа (в зависимости от количества вяжущего), а в бетонах, твердевших при температуре 80°C, – на 4..6 МПа.

Эффективность тепло-влажностной обработки также зависит от количества вяжущего. При его количестве 300 кг/м³ за счет повышения температуры выдержки до 80°C прочность в возрасте 3-х суток повышается на 14..16 МПа для активированных составов и на 12..14 МПа для контрольных. При количестве вяжущего 500 кг/м³ повышение температуры до 80°C увеличивает прочность соответственно на 17..19 МПа и на 15..17 МПа. Для бетонов на композиционном вяжущем тепловая обработка показывает эффективность уже при температуре изотермической выдержки 50°C. Составы на активированном вяжущем после выдержки при данной температуре показывают на 9..11 МПа большую прочность в возрасте 3-х суток по сравнению с образцами нормального твердения, а составы, приготовленные по традиционной технологии, – на 8..10 МПа. Механическая активация вяжущего позволяет дополнительно повысить прочность бетона в возрасте 3-х суток на 4..8 МПа в зависимости от его состава. То есть, использование активированного композиционного вяжущего позволяет получить бетоны с высокими показателями прочности уже в ранние сроки твердения. За счет перехода к композиционным цементам повышается эффективность применения шлака.

Анализ свойств исследованных бетонов в возрасте 28-ми суток показал, что их прочность изменялась в широких пределах – от 28 до 63 МПа для активированных составов и от 23 до 57 МПа для контрольных. Наибольшее влияние на величину прочности оказывает количество вяжущего. Введение в композиционный цемент 10% микрокремнезема увеличивает прочность бетона на 5..8 МПа. Замена части клинкерной составляющей молотым шлаком несколько снижает прочность бетона. Однако для составов на активированном вяжущем при использовании до 30% шлака снижение прочности на 28-е сутки составляет не более 3..4 МПа по сравнению с составами без шлака. При использовании 60% шлака прочность снижается на 8..9 МПа по сравнению с бетоном на клинкерном вяжущем. Таким образом, благодаря использованию композиционного вяжущего снижение прочности в результате применения доменного шлака в качестве наибольшего по удельной доле компонента может быть полностью компенсировано за счет введения обладающего пуццолановой активностью микрокремнезема. Прочность бетонов на вяжущем, в котором использовано до 60% техногенного от-

хода и 10% микрокремнезема, не ниже прочности бетонов на чистом клинкерном цементе.

Эффективность применения механоактивации сохраняется и в двадцативосьмисуточном возрасте. Бетоны на активированном вяжущем показывают на 4..6 МПа большую прочность по сравнению с бетонами аналогичных составов, приготовленными по традиционной технологии. Данный положительный результат объясняется, во-первых, меньшим В/Ц смесей, приготовленных на активированном композиционном цементе, во-вторых, повышением химического потенциала компонентов композиционного вяжущего в результате трибомеханоактивации. При этом технологические расходы на операцию активации составляют от 7 до 10% от стоимости сэкономленного вяжущего.

Анализ морозостойкости исследованных бетонов показал, что температура изотермической выдержки не влияет на данный показатель. Наиболее существенное влияние на уровень морозостойкости бетонов, как на активированном композиционном цементе, так и приготовленных по традиционной технологии, оказывает количество вяжущего. При увеличении его дозировки с 300 до 500 кг/м³ уровень морозостойкости бетонов возрастает примерно на 150 циклов. Состав вяжущего также оказывает ощутимое влияние на морозостойкость бетонов на его основе (рисунок 2). По мере увеличения количества шлака до 60% уровень F для исследованных бетонов снижается на 50..80 циклов, причем основное снижение происходит уже при дозировке вяжущего 30%. Однако практически аналогичное повышение морозостойкости бетона происходит в результате введения в композиционное вяжущее микрокремнезема. Т.е. составы, приготовленные на вяжущем с количеством клинкерной составляющей около 30%, при использовании соответственно 60% шлака и 10% пуццоланового компонента имеют уровень морозостойкости, практически равный морозостойкости составов на чистом клинкерном цементе. Как видно из рисунка 2, за счет применения механоактивации вяжущего приблизительно на 50 циклов повышается морозостойкость бетонов. Это говорит о высокой эффективности применения активированных композиционных цементов с точки зрения использования техногенных отходов в составе вяжущего без снижения качества конечного продукта.

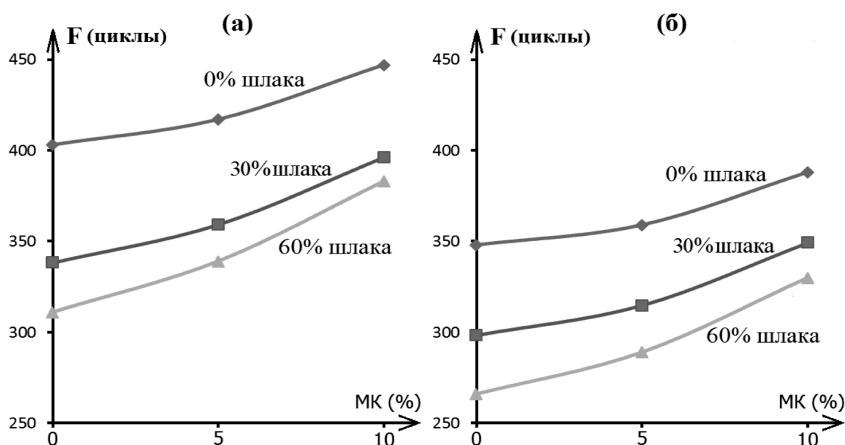


Рисунок 2. Влияние количества шлака и микрокремнезема на морозостойкость бетонов (количество вяжущего 400 кг/м³):
 а – на активированном композиционном вяжущем,
 б – приготовленных по традиционной технологии

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За счет использования активированного композиционного вяжущего получены бетоны с высокими показателями прочности, в том числе в ранние сроки твердения, при этом повышена эффективность применения шлака в вяжущем. Механическая активация вяжущего позволяет значительно улучшить прочность и морозостойкость бетонов на композиционном цементе.

Для дополнительного ускорения скорости набора прочности бетонов на композиционном вяжущем возможно применение тепловлажностной обработки. При этом с учетом необходимости экономии ресурсов температура изотермической выдержки при обработке бетона может быть ограничена 50°С.

Также в рамках исследования были определены оптимальные составы бетонов на активированных композиционных вяжущих и разработана технологическая схема изготовления бетонов с применением активированных композиционных вяжущих. Полученные вяжущие и бетоны на их основе значительно повышают эффективность применения отходов металлургической промышленности за счет механоактивации и рационального подобранного состава композиционного цемента.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Саницький, М.А. Модифіковані композиційні цементи / М.А. Саницький, Х.С. Соболь, Т.Е. Марків. – Львів: вид-во Львівської політехніки, 2010. – 130 с.
2. Дворкін, Л.Й. Композиційні в'язучі низької водопотреби, що містять цементний пил / Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, І.В. Чорна // // Вісник ОДАБА. Вип. 48. Частина 1. – Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2012. – С. 121–129.
3. Фесенко, В.А. Микрокремнезем как активная минеральная добавка / В.А. Фесенко // Химические и минеральные добавки в бетон. Под. ред. А.Б. Ушерова-Маршака – Харьков: Колорит, 2005. – С. 57–60.
4. Вознесенский, В.А. Численные методы решения строительнотехнологических задач на ЭВМ / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков. – К.: Вища школа, 1989. – 327 с.
5. Механоактивация в технологии бетонов / [В.Н. Выровой, И.В. Барабаш, А.В. Дорофеев и др.]. – Одесса: ОГАСА, 2014. – 148 с.
6. Барабаш І.В. Механохімічна активація мінеральних в'язучих речовин / І.В. Барабаш. – Навч. посібник. – Одеса: Астропрінт, 2002. – 100 с.
7. Барабаш, И.В. Влияние микрокремнезема и молотого шлака на свойства композиционных цементов / И.В. Барабаш, Н.А. Зубченко // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Випуск 26. – Рівне: НУВГП, 2013. – С. 25–30.
8. Зубченко, Н.А. Снижение энергоемкости производства цемента за счет повышения эффективности использования доменного шлака / Н.А. Зубченко // Энергоэффективные технологии в городском строительстве и хозяйстве – Одеса: ОДАБА, 2013. – С. 200–205.
9. Зубченко, Н.А. Бетоны на активированном композиционном цементе / Н.А. Зубченко, Т.И. Барабаш // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Вип. 54. – Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2014. – С. 120–125.

Статья поступила в редакцию 27.11.2014