



ОСОБЛИВОСТІ РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛУЖНИХ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ

К.К. Пушкарьова^а, О.А. Гончар^а, О.П. Бондаренко^б

^аДержавний науково-дослідний інститут в'язучих матеріалів ім. В.Д. Глуховського,
просп. Воздухофлотський, 31, м. Київ, Україна, 03037;

^бКиївський національний університет будівництва та архітектури
просп. Воздухофлотський, 31, м. Київ, Україна, 03037.

E-mail: sribm@mail.kar.net

Отримана 9 квітня 2007; прийнята 30 травня 2007.

Анотація. Сьогодні на будівельному ринку спостерігається велика кількість шлакопортландцементу, який не користується попитом, що зумовлено його низькими будівельно-технологічними властивостями: він повільніше тужавіє, ніж портландцемент, і відрізняється незначним набором міцності у початковий період твердіння й особливо - при від'ємних температурах. Ось чому актуальним постає питання про необхідність покращення його властивостей шляхом введення комплексних органо-мінеральних добавок, що містять як прискорювач лужну речовину. Розглянуто можливість розширення строків тужавлення та покращення фізико-механічних властивостей шлакопортландцементних в'язучих систем за рахунок модифікації їх комплексними лугомісткими органо-мінеральними добавками. Показана можливість використання комплексної органо-мінеральної добавки, яка забезпечує активацію алюмосилікатної складової і повне зв'язування лугів у нерозчинні сполуки, дозволяючи не тільки запобігання внутрішньої корозії цементного каменю, пов'язаної з наявністю вільного лугу в його складі, але і гарантує необхідні технологічні та фізико-механічні характеристики модифікованих шлакопортландцементів. Результати проведених досліджень дозволяють зробити оптимістичний прогноз щодо можливості отримання лужних шлакопортландцементів з розширеними строками тужавлення і покращеними фізико-механічними характеристиками за однокомпонентною схемою, які доцільно буде використовувати для отримання штучного каменю спеціального призначення з наперед заданими технологічними та експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: шлак, портландцементний клінкер, лужні шлакопортландцементні в'язучі системи, модифікація, органо-мінеральні добавки, тужавлення, міцність.

ОСОБЕННОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЩЕЛОЧНЫХ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

Е.К. Пушкарева^а, О.А. Гончар^а, О.П. Бондаренко^б

^аГосударственный научно-исследовательский институт вяжущих материалов им. В.Д. Глуховского,
просп. Воздухофлотский, 31, г. Киев, Украина, 03037;

^бКиевский национальный университет строительства и архитектуры
просп. Воздухофлотский, 31, г. Киев, Украина, 03037.

E-mail: sribm@mail.kar.net

Получена 9 апреля 2007, принята 30 мая 2007.

Аннотация. Сегодня на строительном рынке наблюдается большое количество шлакопортландцемента, который не пользуется спросом, что обусловлено его низкими строительно-технологическими свойствами: он медленнее схватывается, чем портландцемент, и отличается незначительным набором прочности в начальный период твердения и особенно при отрицательных температурах. Вот почему

актуальным является вопрос о необходимости улучшения свойств шлакопортландцемента за счет введения комплексных органо-минеральных добавок, содержащих как ускоритель щелочной компонент. Рассмотрена возможность расширения сроков схватывания и улучшения физико-механических свойств шлакопортландцементных вяжущих систем за счет модификации их комплексными щелочесодержащими органо-минеральными добавками. Показана возможность использования комплексной органо-минеральной добавки, которая обеспечивает активацию алюмосиликатной составляющей и полное связывание щелочей в нерастворимые соединения, позволяя не только избежать внутренней коррозии цементного камня, связанной с наличием свободной щелочи в его составе, но и гарантирует необходимые технологические и физико-механические характеристики модифицированных шлакопортландцементов. Результаты проведенных исследований позволяют прогнозировать возможность получения щелочных шлакопортландцементов с регулируемыми сроками схватывания и улучшенными физико-механическими характеристиками по однокомпонентной схеме, которые могут быть использованы при получении искусственного камня специального назначения с наперед заданными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: шлак, портландцементный клинкер, щелочные шлакопортландцементные вяжущие системы, модификация, органо-минеральные добавки, схватывание, прочность.

FEATURES REGULATION OF PROPERTIES FOR ALKALINE BLASTFURNACE SLAG CEMENT

K.K. Pushkarova^a, O.A. Gonchar^a, O.P. Bondarenko^b

*^aV.D. Glukhovskiy Scientific Research Institute for Binders and Materials,
31, Vosduhoflotsky av., 03037, Kyiv, Ukraine.*

*^bKiev State University of Construction and Architecture,
31, Vosduhoflotsky av., 03037, Kyiv, Ukraine.*

E-mail: sribm@mail.kar.net

Received 9 April 2007, accepted 31 May 2007.

Abstract. Today big amount blastfurnace slag cement exists on civil market, which does not attract a following because of his low civil-technological characteristic: he slow hardening than Portland cement, and differs the small setting time at initial period of the hardening and particularly - under negative temperature. That is why actual gets old the question about needing of the improvement his characteristic to account of the introduction complex organo-mineral additives that contains as accelerator of alkaline component. It's considered the opportunity of expansion for setting time and improvements of physico-mechanical properties of blastfurnace slag cement modification by of alkaline complex additives. The results of the study showed a possibility to use a complex organo-mineral additive, which provides the activation of the aluminosilicate component and full binding of the alkalis into insoluble compounds. This was found to allow not only to avoid the inner corrosion of the cement stone as resulting from the presence of free alkali in its composition, but also to provide the required technological and physico-mechanical properties of the modified alkaline blast furnace slag cement concretes. The results of the study will allow getting concretes with the use of the developed modified alkaline blastfurnace slag cements. The results of researches allow to do the optimistic forecast on cause of the possibility of the reception alkaline blastfurnace slag cement with regulated period for setting time and perfected physico-mechanical feature, which will currently use at production of artificial stone for special purpose with forward given technological and service characteristics.

Keywords: slags, portland clinker, blastfurnace slag cement, activation, complex additive, setting time, durability.

Серед пріоритетних проблем, від вирішення яких в значній мірі залежить безпечний для людини стан навколишнього природного середовища, є проблеми екології, пов'язані з утворенням, видаленням, накопиченням, перевезенням, зберіганням та утилізацією відходів.

Враховуючи відомі екологічні проблеми, пов'язані з виробництвом традиційного портландцементу, важливим в цьому плані є доменний гранульований шлак, який може бути застосований у кількості до 80 % у складі шлакопортландцементних в'язучих речовин [1, 2]. Гранульований доменний шлак має тонкозернисту склоподібну структуру і так само, як і пуцоланові добавки, є активним компонентом цементу при його гідратації, але при використанні шлаку в надмірній кількості в складі шлакопортландцементу, як правило, має місце зниження активності в'язучої речовини.

Сьогодні на будівельному ринку спостерігається велика кількість шлакопортландцементу, який не користується попитом, що зумовлено його низькими будівельно-технологічними властивостями. Відомо, що шлакопортландцемент повільніше тужавіє, ніж портландцемент, і відрізняється незначним набором міцності у початковий період твердіння й особливо - при від'ємних температурах. Ось чому актуальним стає питання про необхідність покращення його властивостей за рахунок введення комплексних органо-мінеральних добавок, що містять як прискорювач лужну речовину.

Відомі принципи направленої регулювання фазового складу продуктів твердіння і синтезу шлаколужних цементів із заданими властивостями дозволяють представити процеси структуроутворення як комплекс деструкційно-конденсаційних перетворень [3]. Аналіз інформації щодо регулювання строків тужавлення і кінетики набору міцності лужних шлакопортландцементів за рахунок введення мінеральних добавок (фосфатів та фторидів) [4] дозволяє передбачити можливість регулювання процесів структуроутворення та твердіння у часі з наданням спеціальних властивостей вказаним в'язучим композиціям внаслідок використання комплексної органо-мінеральної добавки, що складається з лужної сполуки, яка прискорює процес гідратації цементу,

та органічної, що обумовлює зв'язування іонів Ca^{2+} у нерозчинні комплекси з наступною участю їх у модифікуванні низькоосновних фаз, які й будуть активізувати процеси гідратації шлакопортландцементу.

В той же час, враховуючи існуючі особливості загальноприйнятих технологій, виготовлення лужного шлакопортландцементу повинно здійснюватись за технологією виробництва «однокомпонентної в'язучої речовини», що дозволить отримувати в'язучі композиції з максимальним вмістом шлаку, які за своїми властивостями не поступатимуться звичайному портландцементу, а бетони на їх основі будуть відрізнятись прискореними строками тужавлення, швидким набором міцності, підвищеними жаро-, вогне-, корозійною стійкістю та можливістю тверднути при додатніх та від'ємних температурах.

Передумовою для виконання даної роботи є пріоритетні праці Державного науково-дослідного інституту в'язучих матеріалів імені В.Д. Глуховського [5, 6] у галузі розробки модифікованих в'язучих систем, а також наукові праці, пов'язані з регулюванням строків тужавлення за рахунок введення органічних та мінеральних добавок.

Для проведення досліджень були використані шлако-клінкерні суміші з вмістом в них портландцементного клінкеру від 20 до 60 %, модифіковані комплексом добавок (лужний компонент - сповільнювач) і виготовлені за технологією однокомпонентної в'язучої речовини, що передбачає сумісний помел портландцементного клінкеру, шлаку та вищевказаних добавок.

Рентгенограми вихідних компонентів представлено на рис. 1.

Як свідчать дані рентгенофазового аналізу, у складі портландцементного клінкеру (рис. 1, кр. 1) переважають аліт, беліт та чотирикальцієвий алюмоферит, а у складі доменного гранульованого шлаку (рис. 1, кр. 2) – β -кварц і мелілітове скло.

Вихідна система, що містить 100 % портландцементного клінкеру, має короткі строки тужавлення, зокрема початок тужавлення не раніше - 20 хв. Разом з тим при використанні 40÷80 % шлаку початок тужавлення звужується до 15 хв. (рис. 2 а). Як свідчать результати

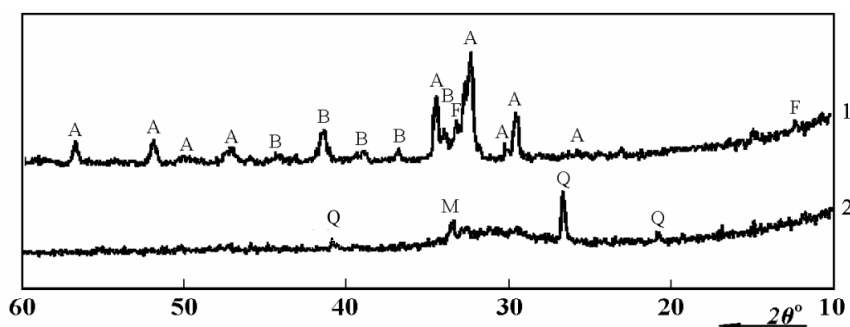


Рис. 1. Рентгенограми вихідних сировинних матеріалів: 1 – портландцементного клінкеру; 2 – доменного гранульованого шлаку. Умовні позначення: А – аліт; В – беліт; F – чотирикальцієвий алюмоферит; Q – β-кварц; М – меліліт ($\text{Ca}_2(\text{Al, Mg, Si})\text{-Si}_2\text{O}_7$).

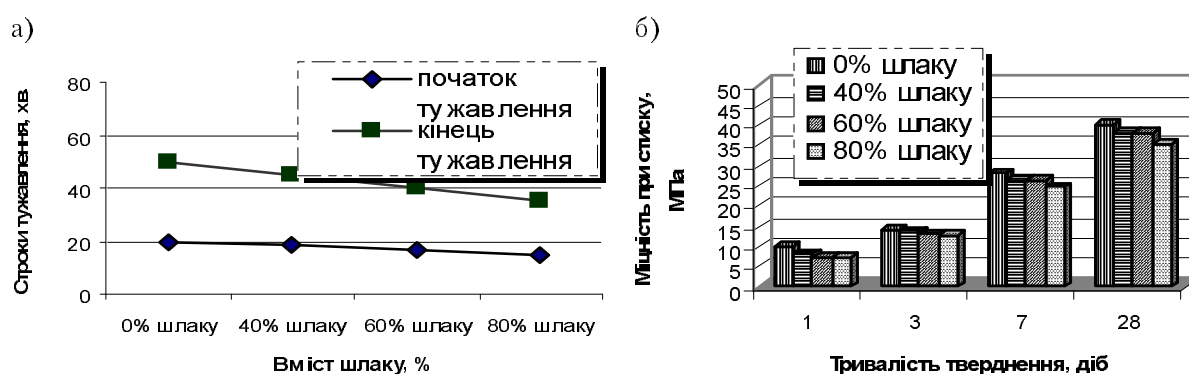


Рис. 2. Зміна строків тужавлення (а) та міцнісних показників (б) зразків цементного тіста на основі немодифікованого шлакопортландцементу.

проведених фізико-механічних досліджень, на 1 добу міцність зразків, виготовлених з використанням 100 % портландцементного клінкеру без добавок, становила 9,8 МПа, тоді як при застосуванні 40÷60 % шлаку вона знижується на 13÷26 % (рис. 2 б).

Хімічний склад вихідних компонентів наведено у табл. 1.

Для досягнення строків тужавлення, що відповідають вимогам стандарту, було виріше-

но використати комплексні лугомисткі органічно-мінеральні добавки. Отримані дані показують, що введення до складу шлакопортландцементу лужного компонента (метасилікату натрію) у кількості 1, 3, 5 % (рис. 3 а, б, в) розширює строки тужавлення, що покращує умови гідратації й твердіння композиції та призводить до отримання штучного каменю з підвищеними фізико-механічними властивостями (рис. 3 г, д, е).

Співставлення результатів фізико-механіч-

Таблиця 1. Хімічний склад вихідних компонентів.

Компонент	Хімічний склад, % мас.									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	в.п.п.
П/ц клінкер Криворізького заводу	20,7	6,37	4,42	-	1,83	64,44	0,50	0,31	0,78	0,12
Шлак доменний гранульований Маріупольського заводу	40,0	5,91	0,32	0,50	5,87	46,98	-	-	1,62	-

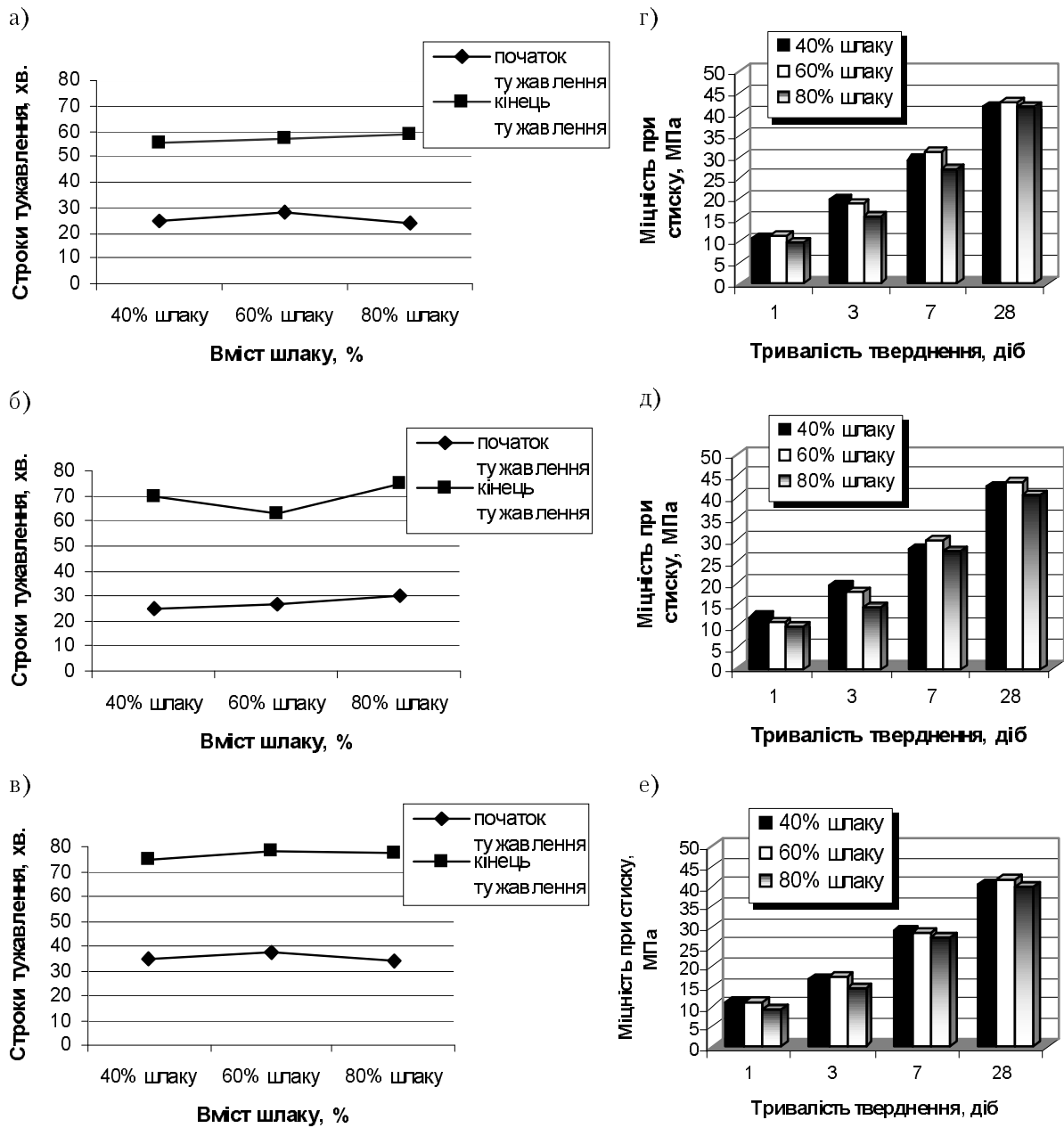


Рис. 3. Зміна строків тужавлення (а, б, в) та міцнісних показників (г, д, е) зразків цементного тіста на основі шлакопортландцементу, модифікованого метасилікатом натрію у кількості 1, 3, 5%.

них досліджень показує, що на 1 добу найбільшою міцністю відрізняються зразки, отримані при використанні в'язучої композиції, що містить 40 % шлаку та 3 % метасилікату натрію (рис. 3 д); на 3, 7 та 28 добу тенденція трохи змінюється і найкращі міцнісні показники мають композиції, що містять 40÷60 % шлаку та 1÷3 % лужного компонента (рис. 3 г, д).

Найбільше розширення строків тужавлення досягається при використанні в'язучих систем, що містять 60 % шлаку та 5 % метасилікату натрію, коли початок тужавлення розширюється до 37 хв. (рис. 3 в).

Проте слід відзначити, що початок тужавлення ще не відповідає вимогам ДСТУ Б.В. 2.7-46-96. Для усунення цього недоліку до

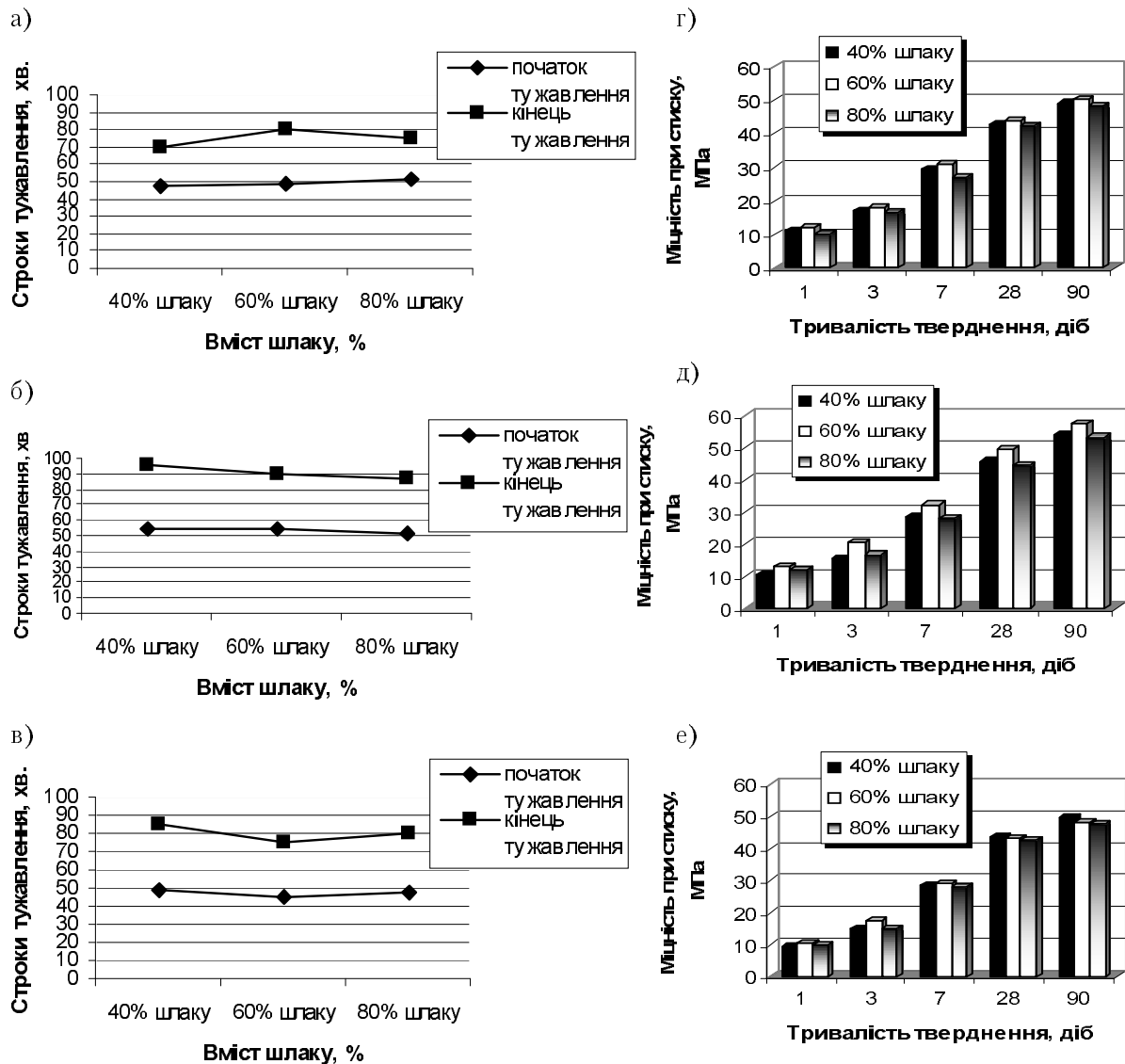


Рис. 4. Зміна строків тужавлення (а, б, в) та міцнісних показників (г, д, е) зразків цементного тіста на основі шлакопортландцементу, модифікованого комплексною органо-мінеральною добавкою, що містить 1,35 % метасилікату натрію та 1,5 % щавлевої кислоти.

складу лужних шлакопортландцементних в'язучих композицій було введено уповільнюючі добавки, в тому числі щавлеву кислоту та карбамід у кількості 1,5 % від маси в'язучої речовини. Результати досліджень представлені на рис. 4 та 5.

Добавки органічного походження, включаючи вищевказані, мають властивості пластифікатора і входять до складу ПАВ [7].

Результати досліджень строків тужавлення при використанні щавлевої кислоти (рис. 4 а, б, в) показують можливість розши-

рення початку тужавлення від 45 до 55 хв. та від 49 до 60 хв. - в разі використання карбаміду (рис. 5 а, б, в). Найбільш суттєвий ефект уповільнення тужавлення при використанні комплексної добавки в складі лужних шлакопортландцементів досягається для композицій, що містять 40÷60 % шлаку (рис. 4 а, б, в; рис. 5 а, б, в).

Як свідчать проведені фізико-механічні дослідження зразків на основі лужних шлакопортландцементів, модифікованих органічними комплексоутворюючими добавками, на 1 добу найвищі міцнісні характеристики, а саме

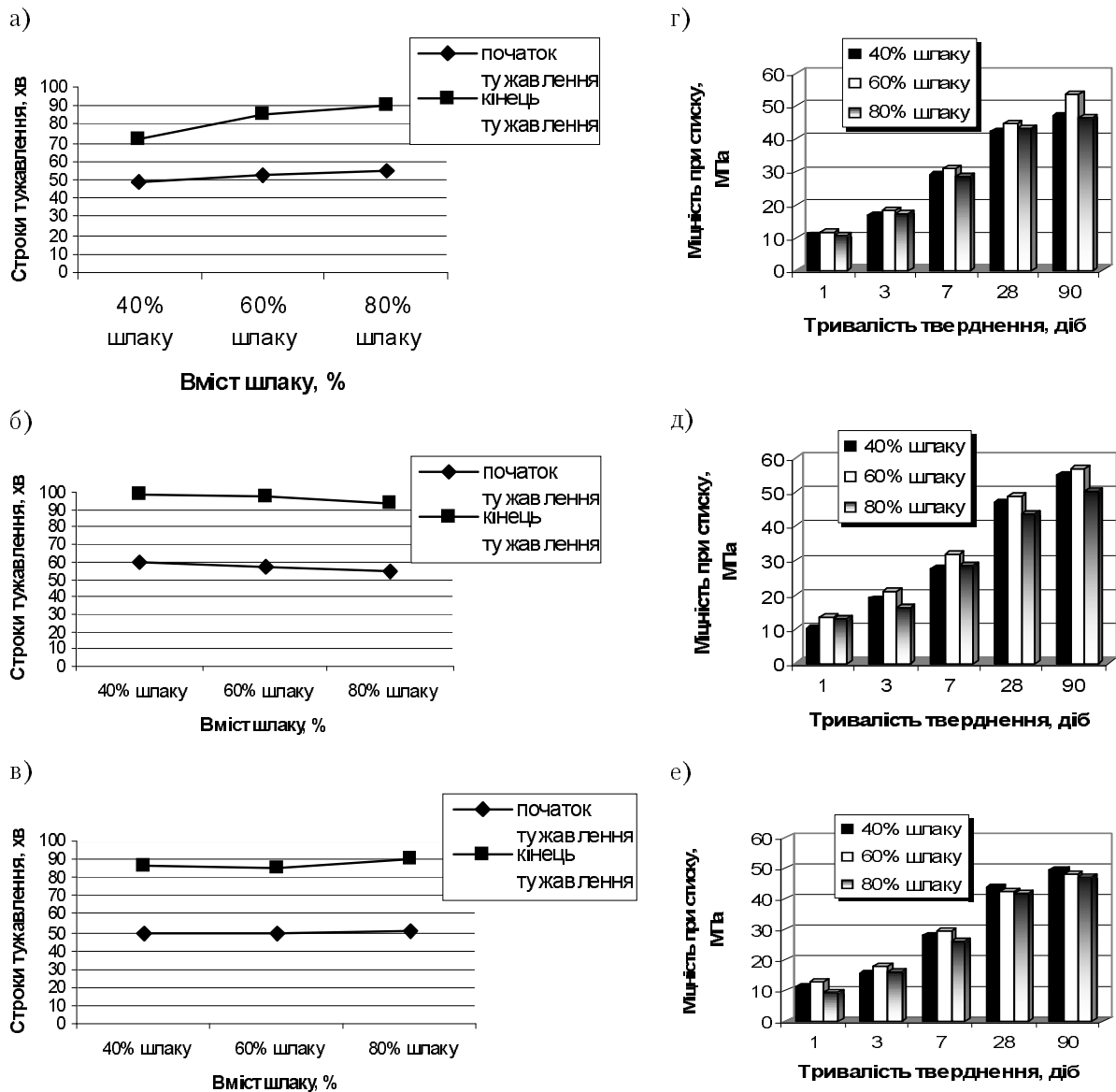


Рис. 5. Зміна строків тужавлення (а, б, в) та міцнісних показників (г, д, е) зразків цементного тіста на основі шлакопортландцементу, модифікованого комплексною органічно-мінеральною добавкою, що містить 1,3,5% метасилікату натрію та 1,5% карбаміду.

13-13,5 МПа, мають композиції, що містять 60% шлаку та 3% метасилікату натрію в разі використання як уповільнювачів твердіння щавлевої кислоти (рис. 4 г, д, е) та карбаміду (рис. 5 г, д, е). Така ж тенденція нарощування міцності спостерігається для в'язучих композицій з вищевказаними відсотками шлаку та метасилікату натрію і на 3, 7 та 28 добу, коли міцнісні показники змінюються відповідно при використанні щавлевої кислоти від 20,5 до 49,6 МПа (рис. 4 д) та при застосуванні карбаміду - від 20,8 до 48,7 МПа (рис. 5 д).

Дослідження строків тужавлення дозволяють відзначити майже однаковий ефект від дії застосованих добавок - уповільнювачів, в тому числі щавлевої кислоти та карбаміду. Щодо міцнісних показників, то найбільший ефект спостерігається від використання щавлевої кислоти за рахунок інтенсивного нарощування міцності як на 1, 3, 7 та 28 добу твердіння, що сягає 49,6 МПа і перевищує міцність немодифікованих шлакопортландцементів.

Висновки

Результати проведених досліджень дозволяють зробити оптимістичний прогноз щодо можливості отримання лужних шлакопортландцементів за однокомпонентною схемою, причому синергетичний ефект досягається при використанні шлакопортландцементних в'язучих композицій, що містять 40÷60 % шлаку та комплексну органо-мінеральну добавку, яка включає як прискорювач твердіння - метасилікат натрію (у кількості 1÷3 % або 0,29÷0,88 % у перерахунку на Na_2O) та як уповільнювач - шавлеву кислоту у кількості 1,5 %.

Література

1. Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н. Проблемы развития безотходных производств. - М.: Стройиздат, 1981. - 207 с.
2. Кривенко П.В., Блажис А.Р., Ростовська Г.С. Лужний шлакопортландцемент. // Строительные материалы и изделия. - 2002. - 3, С. 8-10.
3. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы. - К.: Будівельник, 1992. - 192 с.
4. Кривенко П.В., Блажис А.Р., Ростовская Г.С. Супербыстротвердеющие высокопрочные щелочные клинкерные и бесклинкерные цементы. // Цемент. - 1993. - 4, С. 27-30.
5. Глуховський В.Д. Грунтосилікатні вироби і конструкції. - К.: Будівельник, 1997. - 154 с.
6. Gelevera A.G., Munzer Kamel. Alkaline Portland and Slag Portland Cements. // First international conference on alkaline cements and concretes. - Vipol. Stock company, Kiev (Ukraine). - 1994. - P. 173- 180.
7. Федоров С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. - Иваново: ИГАСА, 2003. - 194 с.

Пушкарева Катерина Костянтинівна є головним науковим співробітником державного науково-дослідного інституту в'язучих матеріалів ім. В.Д. Глухівського. Наукові інтереси: Синтез композиційних цементом і бетонів на їхній основі з використанням відходів промисловості.

Гончар Ольга Андріївна є науковим співробітником державного науково-дослідного інституту в'язучих матеріалів ім. В.Д. Глухівського. Наукові інтереси: Синтез в'язких матеріалів і бетонів на їхній основі з використанням відходів енергетики.

Бондаренко Ольга Петрівна є аспірантом кафедри "Технологія будівельних матеріалів і конструкцій" київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: Дослідження в'язких систем, що швидко твердіють, у тому числі лужних шлакопортландцементів.

Пушкарева Екатерина Константиновна является главным научным сотрудником государственного научно-исследовательского института вяжущих материалов им. В.Д. Глуховского. Научные интересы: Синтез композиционных цементом и бетонов на их основе с использованием отходов промышленности.

Гончар Ольга Андреевна является научным сотрудником государственного научно-исследовательского института вяжущих материалов им. В.Д. Глуховского. Научны интересы: Синтез вяжущих материалов и бетонов на их основе с использованием отходов энергетики.

Бондаренко Ольга Петровна является аспирантом кафедры "Технология строительных материалов и конструкций киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: Исследование быстро твердеющих вяжущих систем, в том числе щелочных шлакопортландцементов.

Pushkarova Kateryna Kostyantynivna is a Chief researcher of V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Binders and Materials. Research interests: Synthesis of composite cements and concretes on their base using metallurgical and mine waste.

Gonchar Olga Andriivna is a Researcher of V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Binders and Materials. Research interests: Synthesis of binders and concretes on their base using energy waste.

Bondarenko Olga Petrivna is a post graduate student of V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Binders and Materials. Research interests: Study of quickly hardening binding systems, including alkaline slag-Portland cements.