УДК 666.943

О. М. Гуняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра автомобільних доріг та мостів

ПУЦОЛАНІЧНІ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ ТРАНСПОРТНОГО БУДІВНИЦТВА

© Гуняк О. М., 2017

Виробництво портландцементу є одним з найбільш енергозатратних серед будівельних матеріалів, супроводжується значними викидами CO_2 в атмосферу: від 0,7 до 1 т на 1 т цементу залежно від технології виготовлення. Тому заміна частини портландцементного клінкеру активними мінеральними є екологічно та економічно доцільними, водночас не викликає значних негативних змін властивостей цементних в’яжучих. Проведено комплексний аналіз властивостей та досліджено мікроструктуру портландцементів композиційних із вмістом 20 % доменного гранульованого шлаку та 10 % пуцоланічної активної мінеральної добавки (цеоліту або перліту), та порівняно їх властивості з традиційними портландцементами – ПЦ І, ПЦ ІІ/А-Ш, ПЦ ІІ/Б-Ш. Визначено, що комплексне модифікування структури цементів добавками з гідравлічною та пуцоланічною активністю дасть змогу покращити технічні характеристики будівельних сумішей на основі таких цементів без значного зниження їхніх міцнісних характеристик. Встановлено, що введення пуцоланових добавок в комплексі з доменним гранульованим шлаком призводить до зміни механізму гідратації в’яжучої системи таким чином, що результуюча активність композиції зростає і не підлягає закону адитивності.

Ключові слова: портландцемент, цеоліт, перліт, пуцоланова реакція.

O. Hunyak
Lviv Polytechnic National University,
Department of Highways and Bridges

POZZOLANIC ADDITIVES FOR PORTLAND CEMENT FOR TRANSPORTATION CONSTRUCTION

© Hunyak O., 2017

Production of Portland cement is one of the most energy intensive among building materials, it is accompanied by significant CO_2 emissions: 0,7 to 1 ton per 1 ton of cement, depending on manufacturing technology. Therefore, replacement of Portland cement clinker with active mineral additives of natural or synthetic origin is environmentally and economically viable, while not causing significant adverse changes in the properties of cement binders. A comprehensive analysis of the properties and research of the microstructure of Portland cement composition containing 20 % of granulated blast furnace slag and 10 % of pozzolanic mineral additives (zeolite or perlite) was carried out and their characteristics were compared with traditional Portland cement – CEM I, CEM II/A-S, CEM II/B-S. It was determined that the complex structure modification by additives of hydraulic and pozzolanic activity will improve technical properties of building mixes on the basis of such cements without significantly reducing their strength characteristics. It was established, that the introduction of pozzolanic additives in combination with granulated blast furnance slag leads to a change in the hydration mechanism of binding system so that the resulting activity of composition increases the and not subject to the law of additivity.

Key words: Portland cement, zeolite, perlite, pozzolanic reaction.

Вступ. Портландцемент – найпоширеніше у сучасній будівельній індустрії гідравлічне в’яжуче, процес його виробництва є не тільки енергоємним, але й шкідливим для навколишнього

середовища. В середньому для всіх типів цементу вміст основного компоненту – клінкеру – становить 84 %, виготовлення однієї тонни цього матеріалу супроводжується викидом близько 0,9 тонн CO2 в атмосферу [1]. Це зумовлює парниковий ефект та глобальне потепління, яке згодом викликає непередбачувані зміни в довкіллі.

Значний внесок у сталий розвиток та зменшення негативного екологічного впливу цементного виробництва на навколишнє середовище може бути зроблено через зниження вмісту клінкеру в портландцементі шляхом часткової заміни його активними мінеральними добавками (АМД). Раціональний підбір їхнього виду та вмісту дає змогу отримати в'яжуче з наперед заданим комплексом властивостей, без значного погіршення фізико-механічних характеристик [2].

Огляд наукових джерел і публікацій. Найпоширенішою мінеральною добавкою для портландцементів сьогодні в Україні є доменний гранульований шлак (ДГШ). Приховані гідравлічні властивості ДГШ давно відомі і широко досліджені, проте його використання в комплексі з АМД пуцоланічної природи активності в портландцементах для транспортних споруд потребує додаткового вивчення.

Природні пуцолани є раціональною заміною клінкеру в разі, якщо вони широко доступні поблизу виробництва. Після видобутку вони не потребують будь-якої спеціальної обробки за винятком подрібнення та підсушування, що є їх головною перевагою [6]. До природних пуцоланів належить цеоліт, що належить до водних алюмосилікатів кальцію і натрію з мікропоровою каркасною структурою, крім цього, він проявляє значну пуцоланічну активність [2–4]. Для цементів з вмістом цеоліту характерне зростання міцності у пізні терміни тверднення, низька екзотермія та вища корозійна стійкість і довговічність, що важливо для бетонів транспортних споруд [5].

Ще однією перспективною пуцоланічною добавкою є спучений перліт, який одержують у результаті термічної обробки вулканічної алюмосилікатної породи – природного перліту. Він утворюється при гідратації вулканічного скла, що відбувається безпосередньо при охолодженні вулканічних порід і перерозподілі води, яка міститься в них. Завдяки своїй склоподібній структурі і високому вмісту активних SiO_2 і Al_2O_3, перліт проявляє значну пуцоланічну активність, достатню для використання його у композиційних цементах [7, 8]. Через високу пористість, спучений перліт має значну розмелювальну здатність, що дає змогу отримати цементний камінь з високою щільністю.

Мета та завдання дослідження полягає у визначенні впливу мінеральних добавок – цеолітового туфу та перліту на властивості та формування структури цементів для транспортного будівництва, що містять доменний гранульований шлак.

Матеріали та методи досліджень. У дослідженнях використано цеолітовий туф Сокирницького родовища Закарпатської області, який характеризується високим вмістом клиноптилоліту, спучений перліт виробництва ТОВ "Перліт-Стандарт", а також доменний гранульований шлак ПАТ "Запоріжсталь" та портландцемент ПЦ І-500-Н ПАТ "Івано-Франківськцемент". Хімічний склад матеріалів наведено на рис. 1.

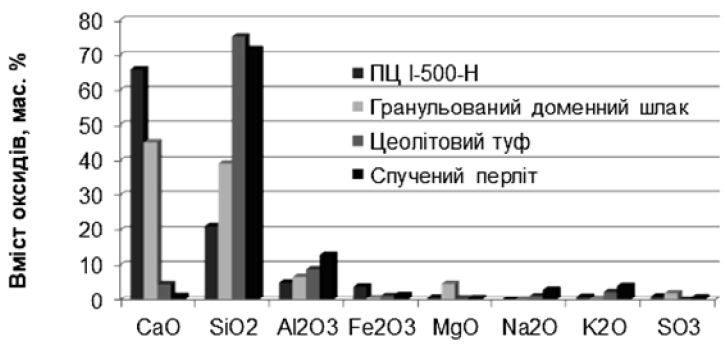


Рис. 1. Хімічний склад цементу та активних мінеральних добавок

Фізико-механічні дослідження цементів виконано згідно з чинними європейськими та українськими стандартами [9, 10]. Фізико-хімічні дослідження проведено з використанням рентгенофазового та електронно-мікроскопічного аналізів.

Результати досліджень. Портландцементи готували змішуванням 80 та 70 мас. % ПЦ І з 20, 30 мас. % ДГШ з одержанням портландцементів ПЦ ІІ/А-Ш та ПЦ ІІ/Б-Ш відповідно та 20 мас. % ДГШ та 10 мас.% цеоліту з одержанням портландцементу композиційного ПЦ ІІ/Б-К(Ш-Ц), а також 20 мас.% ДГШ та 10 мас.% перліту з одержанням портландцементу композиційного ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П).

Під час визначення водопотреби цементів встановлено, що для портландцементів з вмістом для цеоліту та перліту порівняно з ПЦ І, абсолютне значення водопотреби зросло на 1 % і 2 % відповідно (рис.2). Це закономірно для пористих АМД.

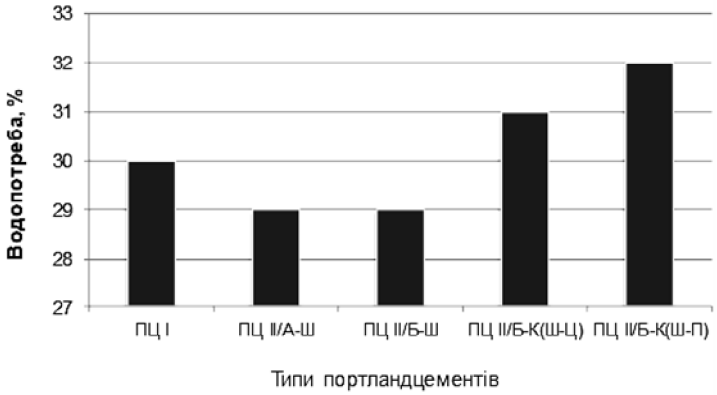


Рис. 2. Водопотреба портландцементів

Результати дослідження водовідділення (рис. 3) свідчать, що для цементів ПЦ ІІ/А-Ш та ПЦ ІІ/Б-Ш воно було більшим на 10–15 % порівняно з ПЦ І, тоді як для ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П) з добавкою цеоліту воно зменшилося на 5 % порівняно з портландцементом без добавок. Введення перліту дало змогу знизити водовідділення на 21 % порівняно з портландцементом ПЦ ІІ/Б-Ш.

Розширення, визначене за методом Ле Шательє, для всіх цементів було в межах 1 мм, що відповідає вимогам стандарту.

Терміни тужавіння композиційних портландцементів порівняно з портландцементами з добавкою ДГШ дещо скорочуються: початок на 15 хвилин, кінець – на 50 хвилин (рис. 4).

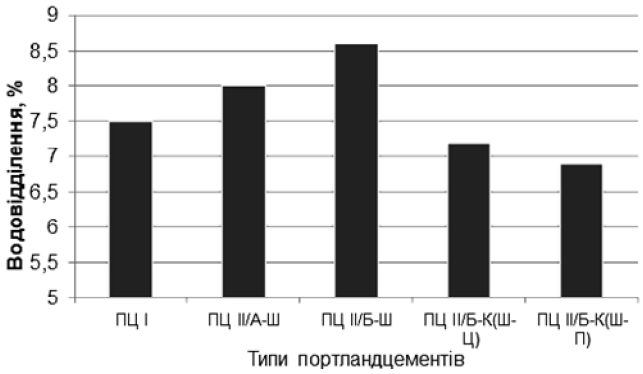


Рис. 3. Водовідділення портландцементів

Це зумовлено швидкою втратою пластичності суміші через поступову адсорбцію цеолітом і перлітом води замішування.

Міцність на стиск шлаковмісного цементного каменю в середньому на 10–20 % нижча, ніж ПЦ І у ранні терміни твердіння, проте у віці 56 діб різниця у міцності для всіх досліджуваних зразків була незначна (рис. 5).

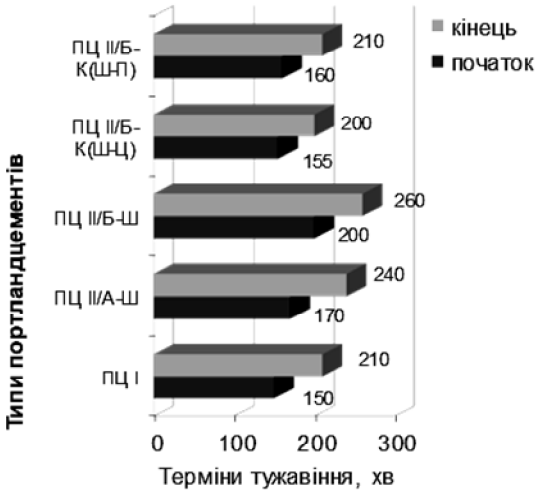


Рис. 4. Терміни тужавіння цементного тіста

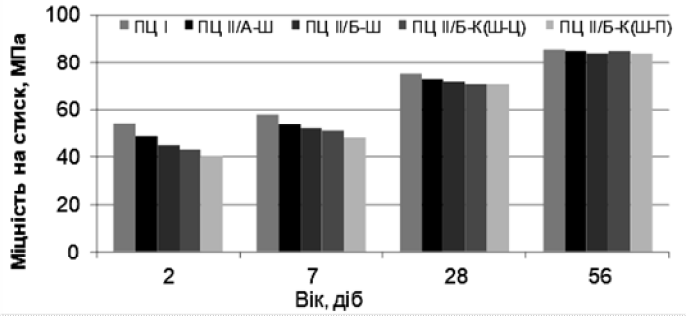


Рис. 5. Міцність на стиск цементного каменю

Слід відзначити, що міцність ПЦ II/Б-К(Ш-Ц) перевищувала ПЦ II-Б/Ш, що свідчить про активну структуротвірну роль цеоліту в формуванні міцності цементного каменю. Значення міцності цементів ПЦ II/Б-К(Ш-П) дещо нижчі ніж ПЦ II/Б-К(Ш-Ц), що свідчить про слабшу пуцоланічнічну активність перліту порівняно з цеолітом.

Відмінною особливістю цеоліту і перліту, як високоалюмінатних мінеральних добавок, є здатність взаємодіяти не лише з $Ca(OH)_2$, а й з гіпсом утворюючи додаткову кількість гідросульфоалюмінатів кальцію. Це підтверджує аналіз дифрактограм цементного каменю з пуцоланічними добавками (рис. 6): у системі присутні низькоосновні гідросилікати та гідросульфоалюмінати кальцію, які ущільнюють цементну матрицю та забезпечують зростання її міцності.

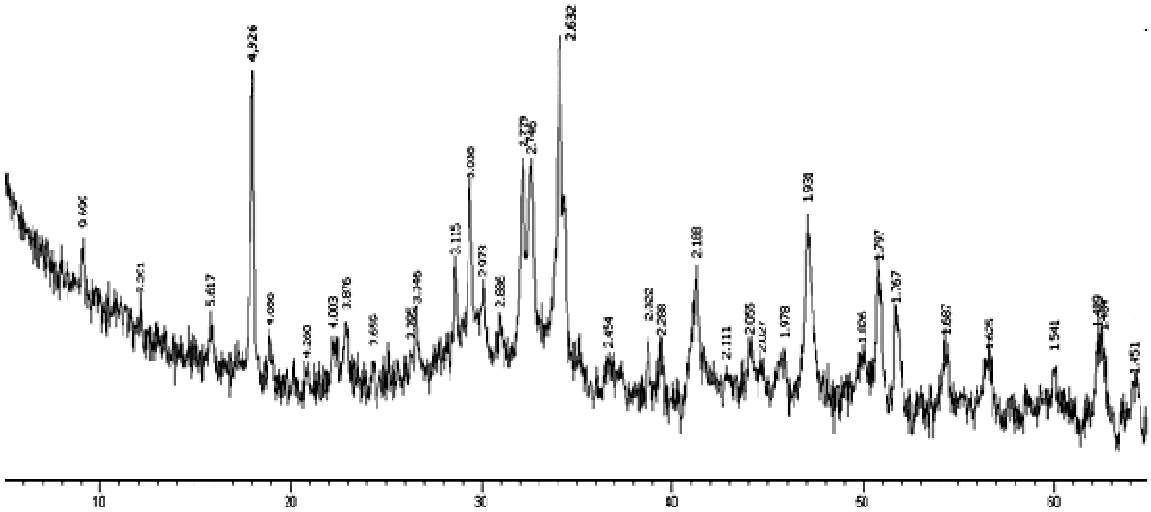
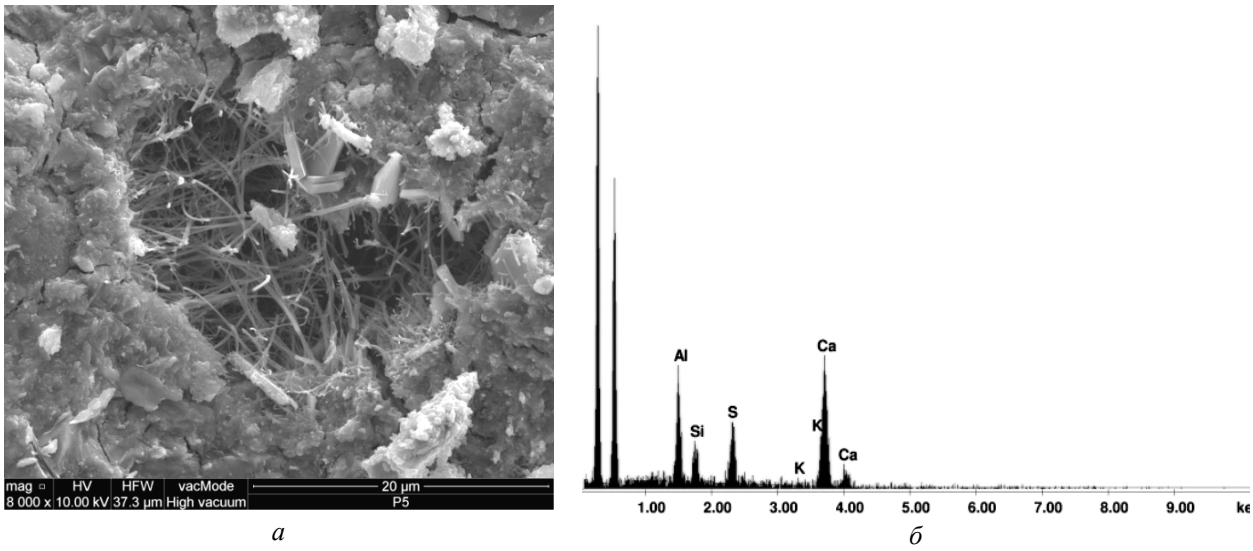


Рис. 6. Дифрактограма цементного каменю з вмістом пуцолани

Мікроструктура цементного каменю з пуцоланічними добавками характеризується різноманітністю кристалічних форм (рис. 7, а). Поруч з великою кількістю голчастих кристалів низько основних гідросилікатів кальцію утворюється незначна кількість гексагональних пластинчастих кристалів, які за даними мікрозондового аналізу можна віднести до AFm – фаз – гексагональних гідроалюмінатів кальцію (рис. 7, б).



а *б*

Рис. 7. Мікрофотографія (а) та спектр рентгенівського випромінювання (б) кристалів цементного каменю з вмістом активних мінеральних добавок

Висновки. Використання активних мінеральних добавок – цеоліту та перліту до портландцементу, що містить доменний гранульований шлак дозволяє покращити не тільки технологічні характеристики цементної суміші (водопотребу та водовідділення), але й міцнісні показники цементого каменю, що може бути використано для бетонів транспортного призначення.

Одночасне введення пуцоланових добавок та ДГШ призводить до зміни механізму гідратації в'яжучої системи таким чином, що результуюча активність композиції зростає і не підлягає закону адитивності.

1. Mehta P. K., Meryman H. Tools for reducing carbon emissions due to cement consumption. Structure 2009b;1(1):11–5. 2. Саницький М. А., Соболь Х. С., Марків Т. Є. Модифіковані композиційні цементи: навч. посібник. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с. 3. Najimi M., Sobhani J., Ahmadi B., Shekarchi M. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. ConstrBuildMater 2012;35:1023–33. 4. Ahmadi B., Shekarchi M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. CemConcrCompos 2010; 32:134–141. 5. Гуняк О. М., Х. С. Соболь and Т. Є. Марків. Оптимізація складів спеціальних цеолітовмісних портландцементів. Містобудування та територіальне планування 54 (2014): 139–143. 6 Рунова Р. Ф., Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л. & Носовський Ю. Л. В'яжучі речовини: підручник. – К.: Основа, 2012. – С. 128–129. 7. Erdem T. K., et al. "Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements." Cement and Concrete Composites 29.1 (2007): 13–21. 8. Yu L-H., H. Ou, and L-L. Lee. "Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete". Cement and Concrete Research 33.1 (2003): 73–76. 9. ДСТУ Б В.2.7-185. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму. – К.: Укрархбудінформ, 2010. – 10 с. – (Національний стандарт України). 10. ДСТУ Б В.2.7-187.

Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск. – К.: Укрархбудінформ, 2010. – 22 с. – (Національний стандарт України).

References

1. Mehta P. K., Meryman H. Tools for reducing carbon emissions due to cement consumption. Structure 2009b; 1 (1): 11–5. 2. Sanytskyy M. A., Sobol Kh. S., Markiv T. V. Modyfikovani kompozytsiyni tsementy [The modified composite cements]: teach. manual. – Lviv, Lviv Polytechnic National University Publishing House, 2010. – 132 p [In Ukrainian]. 3. Najimi M., Sobhani J., Ahmadi B., Shekarchi M. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. ConstrBuildMater 2012; 35: 1023–33. 4. Ahmadi B., Shekarchi M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. CemConcrCompos 2010; 32: 134–141. 5 Hunyak O.M., Sobol H. S., Markiv T. Ye. Optymizatsiya skladiv spetsial'nykh tseolitovmisnykh portlandtsementiv [Optimization of the zeolite containing special Portland cement.] Urban Development and Territorial Planning 54 (2014): 139–143 [In Ukrainian]. 6 Runova R. F., Dvorkin J. L., Dvorkin O. L., & Nosovskiy Y. L. (2012). Vyazhuchi rechovyny [Binders]: Textbook. C.: Osnova, 128–129 [In Ukrainian]. 7. Erdem, T. K., et al. "Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements." Cement and Concrete Composites 29.1 (2007): 13–21. 8. Yu, L-H., H. Ou, and L-L. Lee. "Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete." Cement and Concrete Research 33.1 (2003): 73-76. 9. ISO B V.2.7-185. Cements. Methods for determining normal density, terms of setting time and soundness. – K .: Ukrarhbudinform, 2010. – 10 p. – (national standard of Ukraine) [In Ukrainian]. 10. ISO B – V.2.7–187. Cements. Methods for determining the bending strength and compressive strength. – K.: Ukrarhbudinform, 2010. – 22 s. – (national standard of Ukraine) [In Ukrainian].